



Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu

V. Biasi

► To cite this version:

V. Biasi. Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu. Modélisation et simulation. INSTITUT SUPERIEUR DE L'AERONAUTIQUE ET DE L'ESPACE (ISAE), 2014. Français. NNT: . tel-01234928

HAL Id: tel-01234928

<https://hal.science/tel-01234928>

Submitted on 27 Nov 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace (ISAE)

Présentée et soutenue par :

Valentin BIASI

le jeudi 23 octobre 2014

Titre :

Modélisation thermique de la dégradation d'un matériau composite soumis au feu

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED AA : Dynamique des fluides, Energétique et transferts

Unité de recherche :

Équipe d'accueil ISAE-ONERA EDyF

Directeur(s) de Thèse :

M. Frédéric FEYEL (directeur de thèse)

M. Gillian LEPLAT (co-directeur de thèse)

Jury :

M. Olivier ALLIX, Professeur des Universités, LMT, ENS Cachan

M. Christophe BINETRUY, Professeur des Universités GeM, Ecole Centrale de Nantes -
Rapporteur

M. Alexis COPPALLE, Professeur CORIA, INSA de Rouen - Rapporteur

M. Frédéric FEYEL, Ingénieur de Recherche, HDR CRT Safran - Directeur de thèse

M. Gillian LEPLAT, Ingénieur de Recherche, Onera - Co-directeur de thèse

M. Michel QUINTARD, Directeur de recherche GEMP, IMFT Toulouse

Introduction

Contexte

L'utilisation des matériaux composites dans les structures aéronautiques devient de plus en plus importante au fil des années et les avions de ligne de dernière génération, comme l'Airbus A350 XWB ou le Boeing 787, intègrent plus de 50% de ces matériaux dans leur structure (cf. Fig. 1). Le gain de masse engendré, et donc de carburant, pousse les constructeurs aéronautiques à les employer de façon optimale. Les composites stratifiés à base de fibres de carbone et de résine époxy offrent le meilleur compromis coût/performance et sont les plus répandus dans les structures aéronautiques. En effet, ils présentent des avantages de faible densité couplés à une tenue mécanique importante et une bonne résistance à la fatigue et à la corrosion. Malgré ces atouts, les avionneurs sont toujours en quête d'améliorations des propriétés de ces matériaux qui montrent une résistance limitée aux chocs, une mauvaise conductivité thermique et électrique et un vieillissement prématuré en milieu humide.

Un inconvénient majeur des composites fibres de carbone / résine époxy est qu'ils se dégradent rapidement lorsqu'ils sont soumis à des flux de chaleur importants, perdant ainsi une grande partie de leur résistance mécanique. Ce problème peut être dramatique pour la sécurité des passagers car la tenue de ces nouvelles structures peut ne plus être assurée dans le cas d'un incendie. La rapidité de propagation de l'incendie se trouve d'autant plus accentuée que la décomposition de ces matériaux composites entraîne la production de gaz inflammables qui alimentent les flammes de combustion présentes. Un des enjeux majeurs pour les avionneurs réside dans le développement de structures capables d'assurer la sécurité des passagers lors d'incidents de type feu, tout en respectant les enjeux industriels liés aux gains de masse et aux économies de carburant.

Les méthodes actuelles de validation et de certification de la tenue au feu des matériaux composites aéronautiques reposent principalement sur l'utilisation de moyens expérimentaux, dont les résultats ne sont représentatifs que

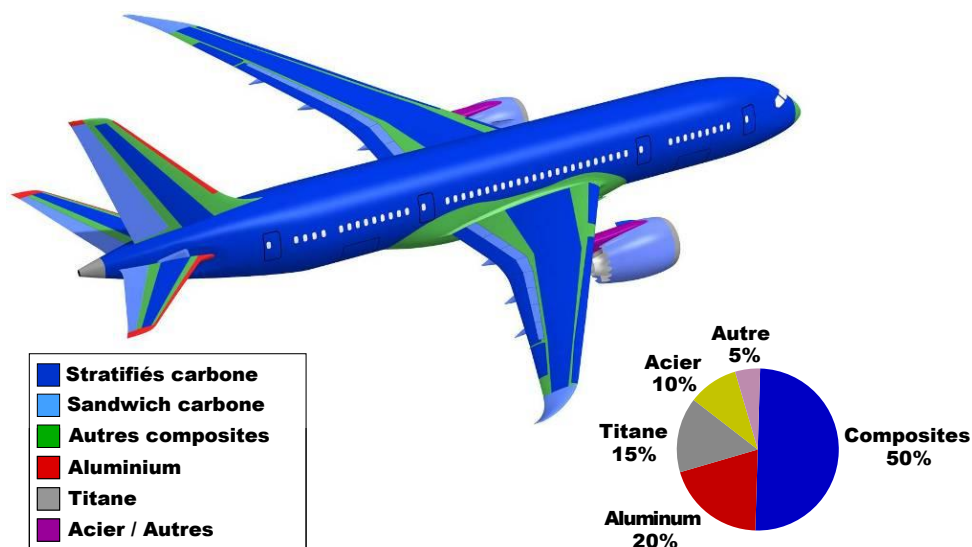


FIG. 1 – COMPOSITION DE LA STRUCTURE DU BOEING 787 (ADAPTÉ DE ROESLER ET AL. [1])

des conditions particulières dans lesquelles ils ont été réalisés [2]. Il existe une opposition entre les essais (numériques et expérimentaux) aux grandes et aux petites échelles, comme l'illustre la figure 2. En effet, les essais à l'échelle d'un aéronef ou d'un de ses sous-ensembles ont de forts coûts humains et matériels et ne permettent pas de détailler les interactions physiques auxquelles sont soumis les matériaux. À l'inverse, des essais sur des échantillons ou des micro-structures dans des conditions maîtrisées et répétables permettent de mieux dissocier les phénomènes en jeu et d'en faire une analyse détaillée. La dégradation thermique de ce type de composites, notamment lorsqu'ils sont soumis au feu, n'est qu'en partie maîtrisée et une meilleure compréhension de celle-ci peut être apportée jusqu'à des échelles intermédiaires.

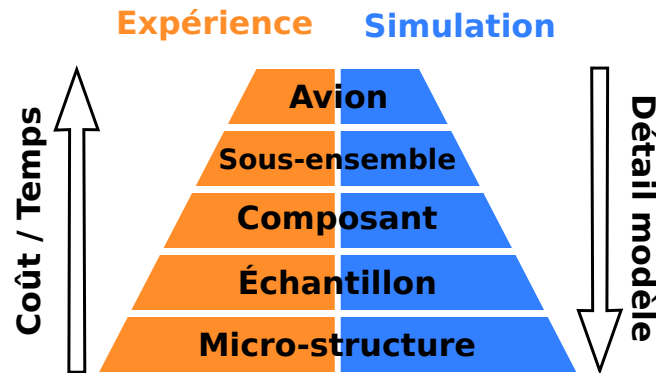


FIG. 2 – PYRAMIDE DES ÉCHELLES DE MODÉLISATION DES STRUCTURES AÉRONAUTIQUES

La connaissance de la dégradation thermique des composites aux petites échelles, avec l'appui de simulations numériques et d'expériences, peut permettre d'améliorer les modèles existants et de les appliquer à des échelles supérieures. L'utilisation de modèles numériques représentatifs de la réalité amène la possibilité de limiter le nombre d'essais expérimentaux, mais aussi de mieux optimiser les nouvelles structures aéronautiques dès la phase de conception.

Problématique scientifique

La dégradation thermique des matériaux composites à matrice organique est la combinaison de nombreux phénomènes physiques. Dans le cas de flux de chaleur limités (inférieurs à $20\text{kW}/\text{m}^2$), les transferts thermiques dans ce type de matériau peuvent être modélisés uniquement par la conduction thermique [3] mais dès que les flux deviennent plus importants, la composition du matériau et sa structure interne sont modifiées sous l'effet de réactions chimiques. Plusieurs auteurs montrent une perte de tenue mécanique dramatique suite à la montée en température et aux réactions de dégradation [4–6]. La modélisation des transferts de chaleur et de masse, associée à celles des transformations chimiques, est un point clé permettant comprendre les conditions physiques qui conduisent aux pertes de tenue mécanique ainsi engendrées.

Les premiers modèles de dégradation des matériaux composites soumis à des flux thermiques importants sont apparus grâce aux travaux de Henderson et al. [7]. Suivant cette approche, le matériau composite est considéré comme un mélange de matière vierge (état initial avant la dégradation) et d'état *char* (état final dégradé). Seuls les transferts conductifs et les termes sources réactifs (production endothermique de chaleur) sont considérés. Les comparaisons avec les résultats expérimentaux montrent un accord satisfaisant des profils de température malgré la relative simplicité du modèle. La prise en compte du transport de phase gazeuse issue de la décomposition, grâce au second modèle de Henderson et al. [8], apporte de nombreuses informations sur l'évacuation des gaz et les effets de la pression interne. Cette dernière approche a été largement reprise et améliorée par différents auteurs, mais toujours suivant une description vierge-*char* du matériau. Cela peut être limitant si l'on cherche à décrire le détail de plusieurs transformations, et donc plusieurs états de dégradation. Plus récemment, les modèles multi-constituants de dégradation thermique ont permis d'accéder à une description plus fine des transformations au sein du matériau.

Parmi l'ensemble des modèles de dégradation présents dans la littérature, la quasi-totalité ne s'intéresse qu'aux transferts de chaleur et de masse en 1D. Les configurations réalistes de dégradation de ces matériaux, même dans des conditions contrôlées, impliquent des effets multi-dimensionnels qui sont alors négligés. De plus, l'évolution des propriétés d'un matériau composite en cours de dégradation est bien souvent décrite par des lois de mélanges à partir des propriétés des états vierges et dégradés, mais trop limitées pour être représentatives. L'interaction d'un matériau composite émettant une certaine quantité de gaz inflammable avec la combustion externe est soit négligée, soit prise en compte de manière globale par des corrélations de flux convectifs. Enfin le manque de confrontations expérimentales des différents modèles de la littérature, dans des cas où les différentes propriétés du matériau sont supposées connues, limite la compréhension détaillée des phénomènes en jeu.

Cette étude s'est attachée à développer et valider un modèle thermo-chimique de dégradation des matériaux composites multi-dimensionnel et applicable à un nombre quelconque de constituants afin de pouvoir traiter des cinétiques de dégradation complexes intégrant plusieurs réactions de décompositions et prendre en compte le transport des gaz produits depuis leur formation jusqu'à leur évacuation hors du matériau. La mise en place de lois d'homogénéisation avancées est proposée afin de rendre compte des effets des transformations sur les transferts de chaleur et de masse au sein du matériau. L'application du modèle thermo-chimique à un cas de dégradation sous flux thermique connu mais non-uniforme dans un environnement contrôlé est une étape nécessaire à la validation des transferts de chaleur et de masse, qui plus est pour un matériau orthotrope. Enfin, l'étude de la dégradation d'un composite impacté par une flamme simulée doit permettre de mettre en avant les interactions entre les gaz éjectés à l'interface et le flux thermique échangé.

Démarche

La démarche de cette étude a consisté dans un premier temps à proposer une modélisation théorique du comportement thermo-chimique d'un composite à matrice organique en décomposition. Après analyse des phénomènes prédominants les transferts de chaleur et masse suite à l'étude bibliographique, une modélisation du matériau multi-constituants solides et gazeux a été proposée afin de représenter le plus fidèlement mais aussi le plus simplement possible la complexité du milieu. Il a été nécessaire de modéliser les transformations chimiques car elles définissent les échanges entre les différents constituants définis précédemment. Suivant les contraintes de caractérisation de ces transformations complexes, le choix de modélisation de ces transformations chimiques s'est porté vers une vision macroscopique des réactions de pyrolyse et d'oxydation traduites dans le système d'équations par des lois d'Arrhenius. Les équations de conservation énergétiques et massiques sont posées afin d'intégrer les variables d'état dans un système d'équations du matériau homogénéisé.

À partir du modèle théorique ainsi formé, un solveur numérique a été développé pour résoudre la dégradation des composites soumis à des flux de chaleur hétérogènes. L'objectif de cette partie est de pouvoir décrire l'évolution des variables d'état du système au cours du temps pour toute configuration répondant aux hypothèses énoncées lors de la mise en place du modèle thermo-chimique. Afin de limiter le temps de développement nécessaire à la mise en place d'un tel solveur et suivant les cas d'applications envisagées, le choix s'est porté vers un solveur 2D suivant une formulation volumes finis des équations discrétisées sur des maillages non-structurés, capables de décrire les transferts de chaleur et de masse au cours du temps sur des géométries complexes. Le comportement de ce solveur numérique a été comparé par rapport aux simulations de Henderson, ce qui a permis de confronter les résultats obtenus dans un cas simple 1D bi-constituants avec des propriétés connues.

Dans un troisième temps, les propriétés physiques d'un composite aéronautique fibres de carbone / résine époxy nécessaires à l'utilisation du modèle de dégradation ont été caractérisées. Une grande partie de ces essais de caractérisation a été réalisée dans le laboratoire DMSC de l'Onera tandis que certaines propriétés, non mesurables par les moyens disponibles au cours de cette thèse, ont été modélisées et estimées à partir de données bibliographiques. La reconstruction des propriétés apparentes du matériau à un état donné suivant les lois d'homogénéisation adaptées a pour but d'être représentatif de leur évolution dans des états de dégradation intermédiaires.

Par la suite, un cas d'application numérique sur le composite précédemment caractérisé a été mis en place, dans la configuration du montage expérimental BLADE du laboratoire DMAE de l'Onera. Ce dispositif permet de chauffer intensément un matériau par un flux laser gaussien dans des conditions de température et de pression contrôlées. L'étude est d'abord restreinte à l'influence des phénomènes pris en compte dans le modèle sur les transferts de chaleur et de masse. Puis, des confrontations à des mesures expérimentales de température, de perte de masse et d'avancement de la dégradation ont été réalisées. L'intérêt principal de ce dispositif est de pouvoir étudier la dégradation des composites sous flux hétérogènes et connus, grâce à des mesures non-intrusives et dans des conditions extérieures contrôlées. L'objectif de cette étape est de proposer une simulation numérique équivalente la plus fidèle possible tout en s'affranchissant des incertitudes liées à la présence d'une flamme et des interactions avec le matériau.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude numérique des interactions entre une flamme impactante et un matériau composite, afin de proposer un cas d'application proche des conditions de certification des structures aéronautiques. L'effet du dégazage lors de la dégradation d'un composite a une influence forte sur les échanges pariétaux, et donc implique d'avoir recours à une résolution couplée à celle de l'écoulement réactif externe. Ce travail est restreint à l'aspect numérique suivant une configuration similaire au banc flamme de l'Onera DMAE, grâce à un couplage externe du solveur de dégradation thermo-chimique avec le solveur Navier-Stokes réactif CHARME de la plateforme de calculs CEDRE.

Table des matières

Introduction	5
Table des matières	9
Nomenclature	13
I Étude bibliographique	17
1 Principes fondamentaux	17
1.1 Introduction aux matériaux composites aéronautiques	17
1.2 La conduction thermique dans les composites	19
1.3 Les phénomènes présents dans la dégradation thermique des composites	20
2 Évolution des propriétés des composites en dégradation	24
2.1 Principes d'homogénéisation	24
2.2 Représentations d'un matériau composite en dégradation	26
2.3 Modèles de propriétés et méthodes de caractérisation	28
3 Modélisation de la dégradation des matériaux composites	34
3.1 Lois de conservation générales	34
3.2 Modélisation thermique	35
3.3 Modélisation du transport des gaz	37
3.4 Modélisation chimique	39
3.5 Récapitulatif	41
4 État de l'art des modèles actuels	44
4.1 Cas d'applications actuels	44
4.2 Limitations	47
II Un modèle de dégradation thermo-chimique	51
1 Formulation multi-constituants du problème	51
1.1 Introduction à la prise de moyenne volumique	51
1.2 Généralisation au cas multi-constituants	52
2 Réactions de dégradation	54
3 Équations de conservation massique	56
3.1 Cas des solides	56
3.2 Cas des gaz	57
4 Équations de conservation énergétique	58
4.1 Forme globale de la conservation énergétique	58
4.2 Simplification de l'équation énergétique	59
III Méthodes numériques	63
1 Introduction à la méthode des volumes finis	63
2 Variables du maillage	65
2.1 Calcul des aires et des volumes	65
2.2 Passage au cas axisymétrique	66
2.3 Calcul des vecteurs normaux	66
3 Interpolations et calculs des gradients	67
3.1 Méthode des moindres carrés	68

3.2	Application sur maillages non-structurés	70
3.3	Traitement spécifique des cas 1D	71
4	Passages vers les variables naturelles	71
4.1	À partir des masses internes	72
4.2	À partir des énergies internes	72
5	Modification du système d'équations	74
6	Méthode d' <i>operator splitting</i>	75
6.1	Généralités de la méthode	75
6.2	Application au problème de diffusion - réaction / advection	76
7	Résolution de l'opérateur d'advection	77
7.1	Discretisation spatiale	77
7.2	Intégration temporelle de l'advection	78
8	Résolution de l'opérateur de diffusion-réaction	82
9	Spécificités des conditions aux limites	85
10	Généralités du solveur MoDeTheC	86
10.1	Préparation de la géométrie	88
10.2	Fichiers de paramètres et structures de données	88
11	Comparaisons et validations numériques du solveur MoDeTheC	90
11.1	Comparaison numérique au modèle de Henderson	90
11.2	Validation numérique du modèle de conduction 2D axisymétrique	94
IV	Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21	99
1	Cinétique de décomposition du composite T700M21	100
1.1	Pré-évaluation de la masse des échantillons utilisés pour les analyses thermo-gravimétriques du T700M21	100
1.2	Interprétation de la cinétique de dégradation du T700M21 sous air et sous argon	101
1.3	Reconstruction du modèle cinétique de dégradation du T700M21 sous argon	102
1.4	Reconstruction du modèle cinétique de dégradation du T700M21 sous air	104
2	Porosité et masse volumique des constituants du T700M21	105
2.1	Valeurs de porosité et masse volumique à l'état vierge	105
2.2	Valeurs de porosité et masse volumique à l'état pyrolysé	106
3	Chaleurs des réactions de dégradation du T700M21	107
4	Propriétés physiques des gaz de décomposition du T700M21	109
4.1	Propriétés du mélange gazeux équivalent de décomposition par pyrolyse	109
4.2	Propriétés du mélange gazeux équivalent de décomposition par oxydation	112
5	Capacité calorifique des constituants de la phase solide	114
5.1	Capacité calorifique des fibres de carbone T700	114
5.2	Capacité calorifique de la résine époxy M21	114
5.3	Capacité calorifique du <i>char</i> issu de la pyrolyse de la résine M21	116
6	Approche d'homogénéisation de la conductivité thermique multi-constituants	116
6.1	Mori-Tanaka multi-constituants généralisé	117
6.2	Expression du pseudo-tenseur d'Eshelby	118
6.3	Application à l'échelle du stratifié de T700M21	119
7	Propriétés radiatives globales de surface	125
8	Homogénéisation de la perméabilité du T700M21 en cours de dégradation	125
8.1	Tenseur de perméabilité du T700M21 à l'état fibres nues	126
8.2	Tenseur de perméabilité du T700M21 à tout état de la décomposition	127
8.3	Mesures de perméabilité hors-plan à l'état pyrolysé et comparaison aux valeurs théoriques	127
V	Étude de la dégradation du composite T700M21	131
1	Présentation du montage expérimental et du cas numérique équivalent	131
1.1	Montage expérimental de dégradation sous flux laser	131
1.2	Équivalent numérique d'échantillon dégradé sous flux laser	133
1.3	Méthode de discrétisation du flux gaussien	134
2	Dégradation laser du T700M21 sans transport de la phase gazeuse	135
2.1	Échauffement par conduction sous flux laser sans réaction de décomposition	135
2.2	Effets de la dégradation par pyrolyse et oxydation	136
3	Dégradation du T700M21 avec transport de la phase gazeuse	140
4	Analyse des résultats expérimentaux	145
4.1	Mesures de températures en face arrière par thermographie infra-rouge	145
4.2	Mesures de perte de masse et visualisation des états de surface	146

VI Dégradation du T700M21 en couplage fluide/solide	153
1 Simulation numérique d'une flamme de prémélange impactant une plaque isotherme	153
1.1 Modèles numérique et physique	153
1.2 Simulation numérique de flamme impactante	155
2 Méthodologie de couplage fluide/structure	158
3 Étude de la dégradation du T700M21 en couplage aérothermique sans échanges gazeux	159
3.1 Dégradation du T700M21 avec flamme impactante découplée	159
3.2 Effets du couplage aérothermique simple sur la dégradation du T700M21	161
4 Étude de la dégradation du T700M21 en couplage aérothermique avec échanges gazeux	162
Conclusions et perspectives	169
A Modèle d'ablation	173
1 Techniques de déplacement du maillage	174
1.1 Régularisation des sommets aux limites	174
1.2 Correction du déplacement des sommets aux coins	175
1.3 Déplacement des sommets internes	175
1.4 Conservation des quantités	176
2 Modélisation de la vitesse d'ablation	178
2.1 Ablation à température de paroi fixée	178
2.2 Cas d'application	178
B Temps caractéristiques	181
C Analyse de stabilité numérique de l'opérateur advectif	183
1 Cas explicite	184
2 Cas theta-implicite	186
Liste des figures	189
Liste des tableaux	193
Références bibliographiques	195

Nomenclature

Lettres latines

A	Aire / Coefficient pré-exponentiel
C_P	Capacité calorifique massique
D	Diffusivité massique
d	Dimension de l'échelle microscopique
e	Énergie interne volumique
E_A	Énergie d'activation
F	Fraction massique de matière vierge
G	Position des cellules
H	Position des faces
h	Enthalpie massique / Coefficient d'échange convectif
I	Intensité radiative
k	Conductivité thermique
K_P	Perméabilité
L	Dimension de l'échelle macroscopique
l	Dimension de l'échelle mésoscopique
M	Masse molaire
m	Masse
n	Ordre de réaction
P	Pression / Position des sommets
p	Terme source
Q	Chaleur de réaction
r, θ, z	Coordonnées cylindriques
r_g	Constante des gaz parfaits
S	Tenseur d'Eshelby
T	Température
t	Temps
u	Champ quelconque
V	Volume
x, y, z	Coordonnées cartésiennes
Y	Fraction massique

Lettres grecques

α	Avancement de réaction / Absorptivité radiative
β	Vitesse de chauffe
μ	Viscosité dynamique
ν	Coefficient stœchiométrique massique
ν'	Coefficient stœchiométrique molaire
Ω	Largeur de faisceau gaussien

Φ	Densité de flux thermique
ρ	Masse volumique
τ	Temps caractéristique
ε	Résidu numérique / Émissivité radiative
φ	Fraction volumique

Indices

0	État initial
∞	Condition d'environnement
<i>A</i>	Advection
<i>ab</i>	Ablation
<i>ad</i>	Adiabatique
<i>C</i>	Nombre de cellules
<i>c</i>	Indice de cellule / <i>Char</i>
<i>conv</i>	Convectif
<i>D</i>	Diffusion
<i>d</i>	Indice de cellule voisine de <i>c</i>
<i>e</i>	Échange
<i>F</i>	Nombre de faces
<i>f</i>	Indice de face / Fibres
<i>g</i>	Indice de la phase gazeuse
<i>H</i>	Henderson
<i>I</i>	Nombre de constituants
<i>i</i>	Indice de constituant
<i>iso</i>	Quasi-isotrope
<i>J</i>	Nombre de constituants gazeux
<i>j</i>	Indice de constituant gazeux
<i>k</i>	Indice de réaction
<i>L</i>	Nombre de produits gazeux par réaction
<i>l</i>	Indice de produit gazeux par réaction
<i>m</i>	Résine
<i>mesh</i>	Déplacement du maillage
<i>o</i>	Oxydation
<i>OS</i>	Operator Splitting
<i>p</i>	Pyrolyse
<i>pli</i>	Pli du matériau
<i>R</i>	Réactions
<i>rad</i>	Radiatif
<i>S</i>	Nombre de sommets
<i>s</i>	Indice de sommet
<i>VF</i>	Volumes finis

Notations de moyenne volumique

$\langle \Psi_\alpha \rangle = \widetilde{\Psi}_\alpha$	Moyenne volumique de Ψ_α
$\langle \Psi_\alpha \rangle^\alpha = \widehat{\Psi}_\alpha$	Moyenne volumique intrinsèque de Ψ_α
Ψ_α	Variable Ψ dans la phase α

Abréviations

A	Advection
ADI	Alternating Direction Implicit
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BLADE	Banc LAsEr de DÉgradation
D	Diffusion
DMAE	Département Modèles pour l'Aérodynamique et l'Énergétique
DMSC	Département Matériaux et Structures Composites

DSC	Differential Scanning Calorimetry
GMRES	Generalized Minimal RESidual
MoDeTheC	Modèle de DÉgradation THERmique des Composites
R	Réaction

Nombres adimensionnels

CFL	Nombre de Courant-Friedrichs-Lewy
Fo	Nombre de Fourier
Nu	Nombre de Nusselt
Pe	Nombre de Péclet
Pr	Nombre de Prandtl
Ra	Nombre de Rayleigh

Autres

$\dot{\omega}$	Taux de production massique réactionnel
$\dot{Q}_{\mathcal{R}}$	Taux de production énergétique de l'ensemble des réactions
\mathcal{G}	Produit gazeux
\mathcal{P}	Produit solide
\mathcal{R}	Réactif solide
\vec{v}_g	Vitesse de filtration
\vec{V}	Vitesse

Étude bibliographique : Modélisation de la dégradation des matériaux composites soumis au feu

SOMMAIRE

1	Principes fondamentaux	17
2	Évolution des propriétés des composites en dégradation . . .	24
3	Modélisation de la dégradation des matériaux composites . .	34
4	État de l'art des modèles actuels	44

Dans ce chapitre, nous allons aborder la problématique de l'analyse de la dégradation des composites aéronautiques soumis au feu grâce à une synthèse des différents modèles recensés dans la littérature. Afin de mieux comprendre les problématiques liées à la modélisation des matériaux composites en cours de dégradation, une première section est consacrée à la présentation des composites et des transferts de chaleur dans ces matériaux. Cette section est complétée par une étude qualitative des différents phénomènes physiques qui apparaissent lors de la dégradation sous flux thermiques. La modélisation et la caractérisation des propriétés thermo-physiques des composites à l'échelle macroscopique est un sujet d'étude important, car l'évolution de ces quantités permet de comprendre les transformations au sein des matériaux. La section 2 propose une vue d'ensemble des méthodes d'homogénéisation et des modèles de propriétés thermo-physiques des composites en cours de dégradation. La section 3 détaille les différentes équations bilans qui permettent de décrire les phénomènes de dégradation dans les modèles de la littérature. Enfin la section 4 donne une vue d'ensemble des possibilités et des limites de l'état de l'art actuel.

1 Principes fondamentaux : La dégradation thermique des matériaux composites

1.1 Introduction aux matériaux composites aéronautiques

On appelle matériau composite tout assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles. Le composite formé lors de cet assemblage possède des propriétés physiques que les matériaux constitutifs seuls n'ont pas. De manière très générale, tous les matériaux composites possèdent deux types de constituants : les renforts et la matrice. Les **renforts** assurent la tenue mécanique de la structure. Ils se présentent généralement sous forme fibreuse ou filamenteuse. La **matrice** permet la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers les renforts. Le tableau 1.1 donne quelques exemples courants de renforts et de matrices.

Les matériaux composites existants peuvent être classés en 3 catégories en fonction du type de matrice considéré :

Renforts	Matrices
<ul style="list-style-type: none"> • Fibres de verre • Fibres de carbone • Fibres d'aramide (ou Kevlar) • Fibres de carbure de silicium • Fibres métalliques 	<ul style="list-style-type: none"> • Thermodurcissables (époxy, vinylester, phénoliques, polyesters insaturés,...) • Thermoplastiques (polypropylène, polyamide,...) • Carbone • Carbure de silicium • Métal

TAB. I.1 – PRINCIPAUX RENFORTS ET MATRICES D'USAGE COURANT

- les Composites à Matrices Organiques (CMO) : Les matrices organiques possèdent généralement de faibles densités, une résistance mécanique relativement faible, et une capacité de déformation importante. Ce type de composite est largement répandu dans l'industrie, notamment en aéronautique où les contraintes de poids sont très limitatives lors de la conception de nouveaux avions.
- les Composites à Matrices Céramiques (CMC) : Ce type de matrice (par exemple le carbure de silicium) peut améliorer certaines propriétés, comme la résistance aux chocs ou la résistance au feu. Ce type de composites est utilisé dans des environnements sévères (moteurs de lanceurs spatiaux, boucliers thermiques, turbines à gaz).
- les Composites à Matrices Métalliques (CMM) : une matrice métallique (généralement de l'aluminium ou du titane) est mise en forme avec des renforts métalliques ou céramiques. Ce type de composites possède de très bonnes performances mécaniques. Cependant, leur coût de fabrication élevé réduit les applications de ces composites à quelques domaines (principalement dans l'aérospatial et les moteurs automobiles).

L'industrie aéronautique utilise principalement dans les structures des composites de type CMO, principalement à base de fibres de carbone et de résine époxy car ils permettent d'avoir le meilleur compromis entre performances mécaniques, poids, durée de vie et coût de fabrication. Comme précisé en introduction de ce document, cette étude s'est concentrée sur ce type de composite bien que les modèles et méthodologies développés par la suite soient applicables à la plupart des CMO.

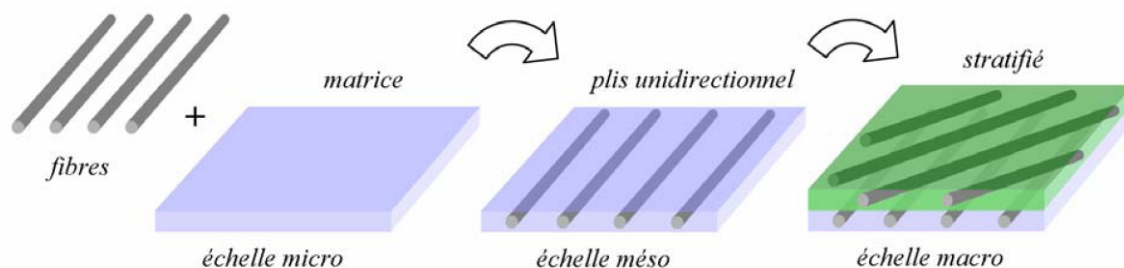


FIG. I.1 – STRUCTURE GÉNÉRIQUE D'UN COMPOSITE STRATIFIÉ [9]

Les matériaux composites aéronautiques sont généralement composés de plis de fibres unidirectionnelles (1 dimension) ou tissées (2 voire 3 dimensions). La figure I.1 présente la structure d'un stratifié formé de plis de fibres unidirectionnelles. D'autres méthodes de constitution des composites existent, parmi lesquelles on trouve les composites à renforts de particules, les composites à renforts de paillettes ou les composites à renforts de fibres. Parmi ces réseaux, les composites stratifiés unidirectionnels sont les plus couramment employés en structure aéronautique et seront pris comme base du matériau utilisé dans cette étude.

De par leur nature, les composites stratifiés ont des propriétés physiques macroscopiques dépendantes des orientations données aux fibres. Alors que la plupart des matériaux ont des propriétés physiques isotropes (indépendantes de l'orientation choisie), les composites stratifiés ont des propriétés anisotropes et souvent orthotropes (pouvant être définies dans les 3 directions principales du repère cartésien donné par l'orientation des fibres et le plan formé par le pli). La problématique de dégradation des composites soumis au feu étant pilotée par la conduction de chaleur dans le matériau, il est donc indispensable de comprendre l'origine des effets anisotropes en jeu dans le solide.

1.2 La conduction thermique dans les composites

Les échanges de chaleur dans les solides sont effectués suivant 3 modes de transferts : conduction, convection et rayonnement. Cependant, il est généralement admis que l'on peut considérer uniquement le mode de transfert par conduction dans les solides (les autres modes de transferts étant négligeables dans la plupart des cas). Soit V un volume élémentaire de solide isotrope et A la surface limite formé par ce volume (cf. Fig. 1.2). On note \vec{n} les vecteurs normaux unitaires à A , orientés vers l'extérieur. Cet élément solide est soumis à un flux conductif $\vec{\Phi}$ [W/m^2] et à un terme source volumique p [W/m^3].

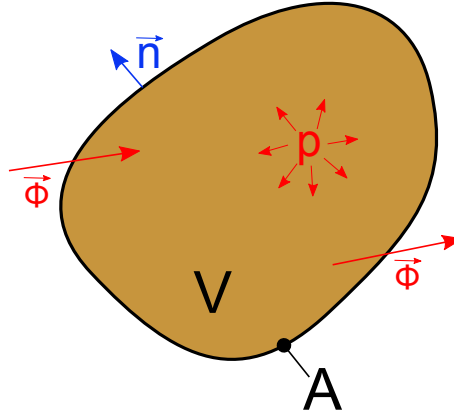


FIG. 1.2 – VOLUME V SOUMIS À UN FLUX CONDUCTIF ET À UN TERME SOURCE

En effectuant un bilan d'énergie sur le volume V , on fait apparaître un terme instationnaire lié à la variation interne d'énergie dans le volume, un terme de flux convectif et un terme de source de chaleur :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V e dV = - \int_A \vec{\Phi} \cdot \vec{n} dA + \int_V p dV \quad (1.1)$$

avec e l'énergie interne volumique, dV un élément de volume V et dA un élément de surface A .

La densité de flux de chaleur est reliée au champ de température par la loi de Fourier :

$$\vec{\Phi} = -k \vec{\nabla} T \quad (1.2)$$

avec k la conductivité thermique et T la température. De plus, si l'on applique le théorème de Gauss au terme de flux conductif de l'équation 1.1, on obtient :

$$\int_A \vec{\Phi} \cdot \vec{n} dA = \int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\Phi} dV \quad (1.3)$$

Cette formulation permet d'écrire l'équation 1.1 de manière locale. On retrouve ainsi l'équation de la chaleur sous sa forme classique :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + p \quad (1.4)$$

En faisant l'hypothèse que ρ la masse volumique et C_p la capacité calorifique massique sont constantes, l'équation 1.4 s'écrit en température :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (k \vec{\nabla} T) + p \quad (1.5)$$

Cette équation est valable dans le cas où les échanges se font uniquement par conduction et où le matériau est isotrope. Or, nous avons vu précédemment que cette hypothèse n'était pas valable dans le cas des composites stratifiés. La conductivité thermique n'est plus un scalaire mais devient un tenseur défini dans le repère formé par le composite.

$$\underline{k} = \begin{bmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Cette forme générale du tenseur de conductivité \underline{k} est souvent réduite aux trois directions principales \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} . Milke et Vizzini [3] utilisent ce tenseur à trois composantes, avec des conductivités thermiques dépendantes de la température, pour décrire les transferts de chaleur dans les CMO. Le bilan énergétique s'écrit alors :

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\underline{k} \vec{\nabla} T) + p, \text{ avec } \underline{k} = \begin{bmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.7)$$

Les études faites par Milke et Vizzini [3] ont montré que le modèle simple de conduction pure était suffisant pour prédire l'évolution de température dans des composites soumis à des flux de chaleur modérés uniquement (entre 10 et 20 kW/m^2). Cependant, ce modèle de conduction pure est valable uniquement sous certaines conditions :

- pas de dégradation chimique de la matière (ρ et C_P constants, pas de chaleurs de réaction, pas de changements d'état)
- pas de transport de matière (pas de termes advectifs)
- pas de déformation de la matière (pas de dilatation/contraction, pas de discontinuités dues à des endommagements)

Pour la problématique des matériaux composites soumis au feu, il est clair que les hypothèses formulées ci-dessus ne sont pas vérifiées. Ce sujet d'étude suscite un fort intérêt dans la communauté scientifique, car les phénomènes mis en jeu au cours de la dégradation des composites sont encore mal connus. La compréhension de ces phénomènes est une clé permettant la modélisation pertinente de ce problème multiphysique. La section 1.3 suivante recense les phénomènes présents au cours de la dégradation.

1.3 Les phénomènes présents dans la dégradation thermique des composites

Plusieurs phénomènes interviennent lors de la dégradation d'un composite et interagissent de manière importante entre eux. La figure 1.3 représente les phénomènes rencontrés lors de la dégradation d'un matériau composite classés en trois grandes familles (thermique, chimique et mécanique). Un modèle de dégradation global doit prendre en compte la totalité des phénomènes listés ci-après pour être représentatif de la réalité. Cependant, nous verrons par la suite que certaines hypothèses peuvent être faites pour réduire le nombre de phénomènes à explorer si l'on ne s'intéresse qu'à l'évolution de certaines quantités.

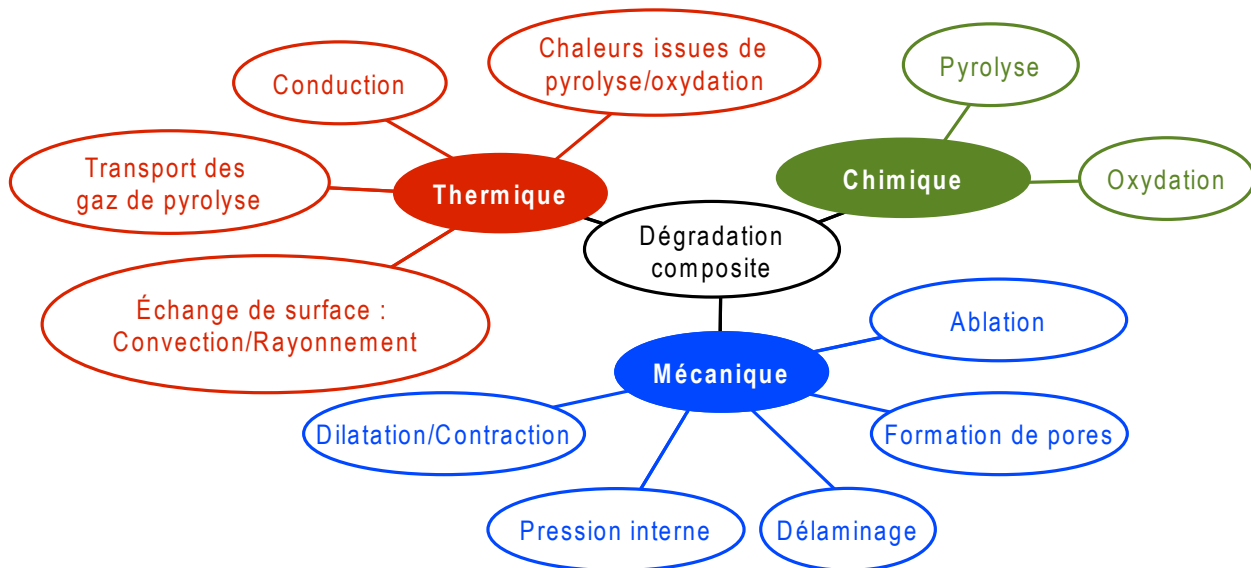


FIG. 1.3 – SCHÉMA DES DIFFÉRENTS PHÉNOMÈNES EN JEU LORS DE LA DÉGRADATION THERMIQUE D'UN MATÉRIAU COMPOSITE

1.3.1 Phénomènes thermiques

Sous l'effet d'une flamme, un matériau composite à matrice organique subit divers phénomènes de transferts de chaleur et de masse, comme l'illustre la figure 1.4. Le composite à l'état vierge subit un flux thermique important sur certaines de ses parois. Des flux thermiques sont échangés (radiatifs et convectifs) au niveau des parois en contact avec la flamme, mais aussi sur les parois libres. À l'intérieur du composite, le flux thermique se propage principalement par conduction. Ces phénomènes sont rencontrés pour tout type de matériaux soumis à une source de chaleur. Cependant, la nature

du matériau (fibres ou matrice) fait qu'au-delà d'une certaine température, des réactions de dégradation apparaissent et modifient la structure interne du milieu. Ces réactions sont soit considérées comme des réactions de pyrolyse (c'est-à-dire sans besoin d'oxygène) ou des réactions d'oxydation (c'est-à-dire avec apport d'oxygène). Ces réactions produisent des résidus carbonisés (appelé aussi *char*) et/ou des gaz de décomposition. Ces gaz de décomposition s'échappent du composite pour rentrer en contact à la sortie avec la flamme. Une partie de ces gaz étant inflammable, ce dégagement peut contribuer à entretenir le feu. Les éventuels résidus carbonisés formés peuvent être aussi soumis à des réactions de dégradation (généralement d'oxydation) et former ainsi de nouveaux gaz de décomposition.

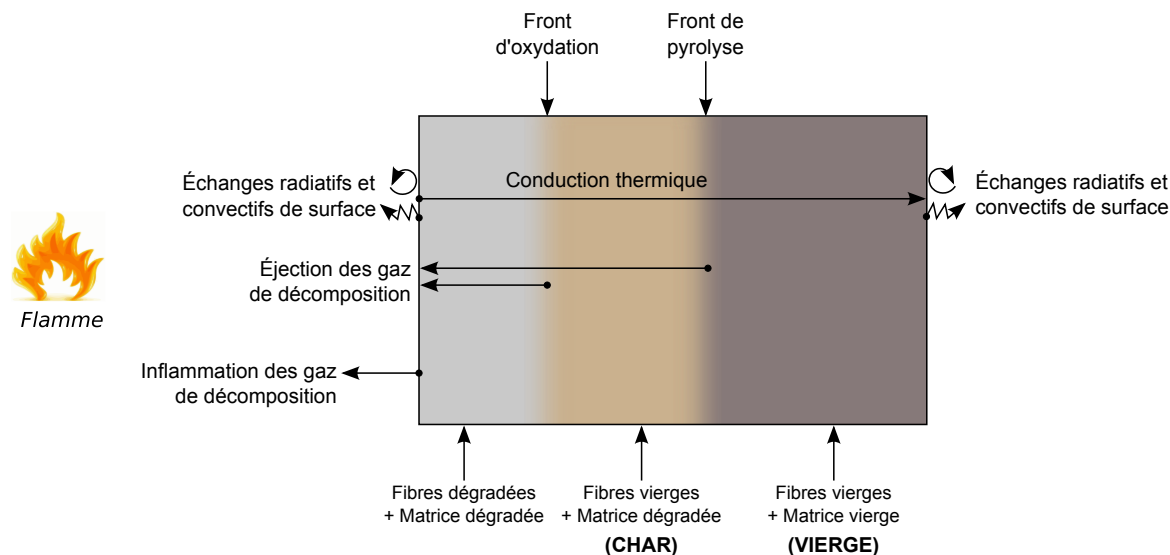


FIG. 1.4 – SCHÉMA DES PHÉNOMÈNES THERMIQUES LORS DE LA DÉGRADATION D'UN MATÉRIAU COMPOSITE

Les processus thermiques mis en jeu sont décrits ci-après :

- **la conduction**, depuis la surface chauffée vers la surface libre. La source de chaleur incidente provoque un gradient de température à l'origine d'un flux de chaleur à travers la matière. De plus, les propriétés thermiques d'un matériau composite sont dépendantes de l'état de décomposition du matériau, de sa température et de sa structure (fibres unidirectionnelles, tissées, réparties aléatoirement).
- **la chaleur générée/consommée par pyrolyse**. Lorsque la température atteint une température critique (température de décomposition de la matrice), la matrice ainsi que les fibres (si elles sont organiques) peuvent pyrolyser (dans une plage de température variant de 250 °C à 400 °C [2]). Cette décomposition est généralement endothermique et retarde les transferts de chaleur à travers le matériau. Elle s'effectue selon des processus chimiques, décrits en 1.3.2, qui produisent les gaz volatils et des résidus carbonisés.
- **les pertes par convection dues au transport des gaz de décomposition et de vapeur d'eau**. Il s'agit d'un flux sortant depuis le matériau composite vers le milieu fluide extérieur. Ces pertes apparaissent lorsque la matrice devient suffisamment poreuse pour laisser s'échapper les gaz volatils dans le fluide. De plus, l'évaporation de l'eau et son transport hors du matériau ont aussi tendance à retarder la décomposition de la matière.
- **la chaleur générée par oxydation des fibres et du char**. Le processus de décomposition de la matière se poursuit et on observe une réaction d'oxydation entre le *char* et certaines fibres d'une part et l'oxygène présent dans l'air d'autre part. Cette réaction est exothermique et accélère la dégradation du matériau.
- **la chaleur générée/consommée par l'inflammation des gaz de pyrolyse à l'interface composite/flamme**. L'échappement de ces gaz en quantité suffisante permet l'inflammation des produits gazeux avec l'oxygène présent dans l'air (réaction exothermique).
- **les échauffements générés par le travail mécanique**. Certains composites subissent des effets de dilatation/-contraction importants sous de fortes contraintes thermiques, provoquant ainsi un dégagement de chaleur dû au travail mécanique.
- **les échanges par rayonnement**. Les échanges de chaleur aux interfaces du matériau ont lieu en partie par transferts radiatifs. De plus, ces transferts peuvent apparaître dans les pores du matériau où les échanges sont induits par les différences de température sur les surfaces internes des pores.
- **les échanges par convection**. Les échanges de chaleur par transferts convectifs se produisent sur toutes les surfaces du matériau composite et deviennent majoritaires sur les faces exposées au feu. Ce mode de transfert est aussi présent au sein du matériau lorsque des différences de température entre les phases solides et gazeuses apparaissent dans le milieu.

1.3.2 Phénomènes chimiques

Les processus chimiques présents lors de la dégradation thermique sont principalement des réactions de pyrolyse et d'oxydation. La transformation de la matière s'opère en différentes réactions et sous-réactions interagissant sur toute la dégradation, comme le montre la figure 1.5 :

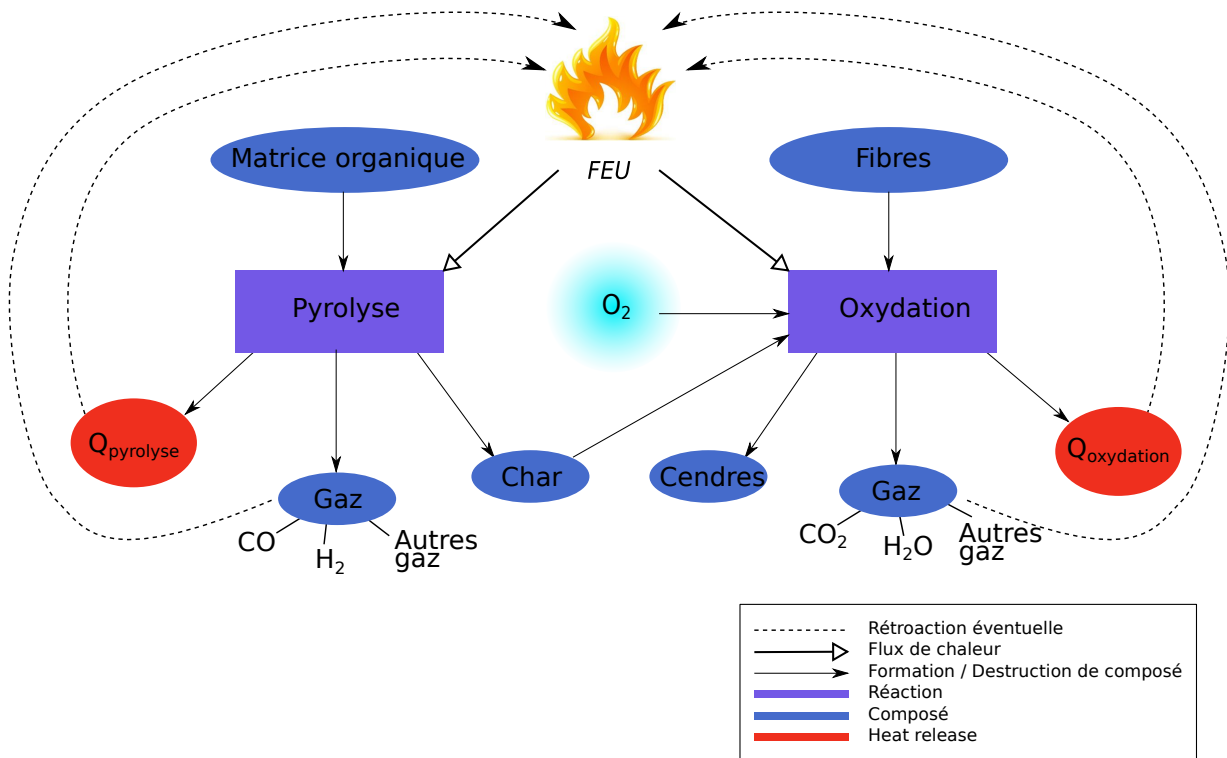
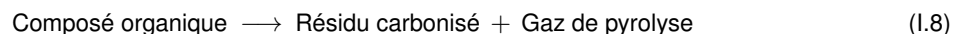


FIG. 1.5 – SCHÉMA DES PHÉNOMÈNES CHIMIQUES LORS DE LA DÉGRADATION THERMIQUE D'UN COMPOSITE

- **la combustion externe.** La combustion est une réaction d'oxydation exothermique. Un combustible (kérosène, propane,...), un comburant (très souvent du dioxygène) et un activateur (source de chaleur) sont nécessaires pour initier cette réaction.
- **la pyrolyse.** Sous l'effet d'un flux thermique, les composés organiques de la matière réagissent et forment plusieurs produits : les résidus carbonisés (ou *char*) en phase solide et les gaz de décomposition en phase gazeuse. Pour décrire le processus réactionnel, on utilise généralement une réaction globale du type :



Cette réaction globale est constituée de plusieurs sous-réactions difficiles à identifier et à isoler :

- **la scission des chaînes polymériques.** Sous l'effet de la chaleur, la plupart des chaînes carbonées se décomposent, laissant place à des sous-produits de décomposition. Pour les résines époxy, cette transformation se produit dans une plage de température allant de 380 à 450 °C [10].
- **la fusion de la matière.** Par échauffement, la matrice polymère passe par un état liquide. Il est important de noter qu'un polymère peut se liquéfier sans altérer les chaînes polymériques (ex : thermoplastique) ou même se sublimer (ex : méthylène amine) [11]. La fusion de la matrice est la principale cause de perte de tenue mécanique d'un matériau.
- **la gazéification.** Les sous-produits de décomposition à l'état liquide ou solide se gazéifient et sont évacués hors du matériau. La plupart de ces gaz sont combustibles et c'est ce phénomène qui est la cause de l'inflammabilité des composites à matrices organiques.
- **la formation du char.** Les résidus carbonisés peuvent être formés lors de sous-réactions ou lors de fusions de sous-produits. Le taux de production de *char* peut grandement varier suivant les types de résine. Plus ce taux est important et moins la matrice sera inflammable car le débit de gaz évacué sera plus faible [10].
- **l'oxydation des fibres et du char.** Les fibres organiques ou le *char* réagissent avec l'oxygène présent dans l'air. Cette réaction produit ainsi de nouveaux résidus (cendres) et de nouveaux gaz de décomposition (pour la plupart non inflammables) (cf. Fig. 1.9). Pour les fibres de carbone, l'oxydation se produit sur une plage de température

allant de 600 à 900 °C [10].



1.3.3 Phénomènes et endommagements mécaniques

Nous avons abordé précédemment les aspects thermiques et chimiques de la dégradation d'un composite soumis au feu. Cependant, le risque principal de l'endommagement des structures en composites à matrices organiques est la perte de tenue mécanique allant même jusqu'à la rupture. Les effets mécaniques qui apparaissent lors d'une dégradation thermique sont :

- **la formation des pores.** La réaction de pyrolyse provoque une importante perte de masse de la phase solide. Des pores apparaissent dans la matrice et leur taille croît de manière significative (cf. Fig. 1.6.b). Cela se traduit par une perte importante de tenue mécanique.
- **la dilatation et la contraction,** phénomènes causés principalement par l'échauffement de la matière, mais aussi par la dégradation du matériau (perte de masse). Les effets de dilatation / contraction sont différents parmi les différents constituants du composite, ce qui entraîne des contraintes au sein du matériau.
- **l'augmentation de la pression,** due à l'augmentation de la quantité des gaz de décomposition contenue dans les pores du matériau. Cette augmentation de pression joue un rôle sur l'évacuation des gaz de décomposition, mais aussi sur le travail mécanique interne du matériau.
- **le délaminage.** Ce phénomène de rupture a lieu généralement entre les plis du matériau, en zone de matière dégradée ou en zone vierge (cf. Fig. 1.6.d). Le délaminage est la conséquence de plusieurs autres phénomènes, comme l'augmentation de porosité, la perte de tenue mécanique et l'augmentation des contraintes internes due à la pression et à la dilatation. Il en résulte une chute brutale des transferts thermiques au niveau local (barrière thermique), ce qui ralentit la décomposition de la matière [10].
- **l'ablation** de la surface du matériau. Elle peut être causée par des réactions chimiques ou par érosion mécanique induite par un écoulement de fluide à la paroi. Ce phénomène est à même de modifier la surface libre du matériau et par conséquent de modifier l'écoulement en proche paroi.

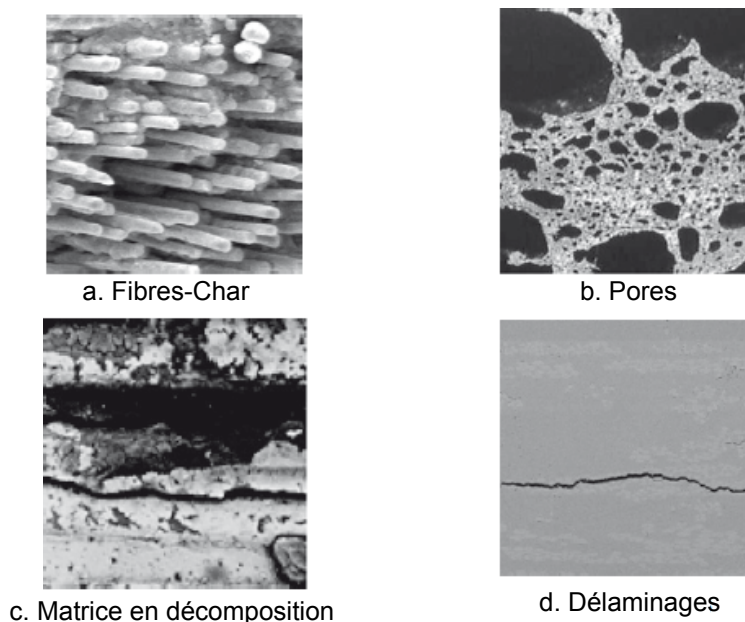


FIG. 1.6 – VUES DE COUPE DES PRINCIPAUX DOMMAGES SUBIS PAR UN COMPOSITE EN DÉGRADATION [12]

La description qualitative des phénomènes physiques intervenants lors de la dégradation d'un composite soumis au feu permet de mieux appréhender leur causes et leur interactions. Bien que les transferts thermiques par conduction suffisent à décrire l'évolution de température dans un composite soumis à des flux raisonnables, cela devient très différent dès lors que des processus chimiques interviennent. En effet, des réactions comme la pyrolyse et l'oxydation modifient les propriétés physiques de la phase solide et font apparaître des produits gazeux. Cela modifie les transferts thermiques et la tenue mécanique du matériau de manière significative. Il devient donc clair que la modélisation d'un composite en dégradation doit prendre en compte l'évolution de ses propriétés physiques quel que soit son état. La section suivante présente les différents modèles de propriétés physiques des composites en dégradation ainsi que leur méthode de caractérisation.

2 Évolution des propriétés des composites en dégradation

2.1 Principes d'homogénéisation

Tout matériau peut être considéré comme hétérogène s'il est observé à une échelle suffisamment petite. Cependant, si l'échelle de modélisation recherchée est bien plus grande que celle des hétérogénéités, il devient essentiel de chercher à évaluer les propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. Il existe diverses méthodes permettant d'estimer les propriétés macroscopiques d'un composite grâce aux propriétés des constituants pris séparément : ce sont des méthodes d'homogénéisation.

La taille des hétérogénéités présentes dans un matériau composite varie suivant son type, sa composition et sa mise en forme. Il est clair que l'on ne peut pas homogénéiser de la même manière un composite à fibres tissées, un composite sandwich ou un composite à particules. On définit dans la structure de dimension caractéristique L un Volume Élémentaire Représentatif (VER) de dimension caractéristique l à partir duquel on déduit les propriétés du matériau pour l'ensemble de la structure homogénéisée (cf. Fig. I.7). Ce VER doit être suffisamment grand pour considérer les champs comme homogènes par rapport aux hétérogénéités contenues dans ce volume ($l \gg d$) mais il doit être suffisamment petit pour pouvoir observer les différences de champs dans la structure homogénéisée ($l \ll L$). L'homogénéisation d'un matériau permet alors de modéliser une structure de dimension caractéristique L avec des propriétés homogénéisées à l'échelle l .

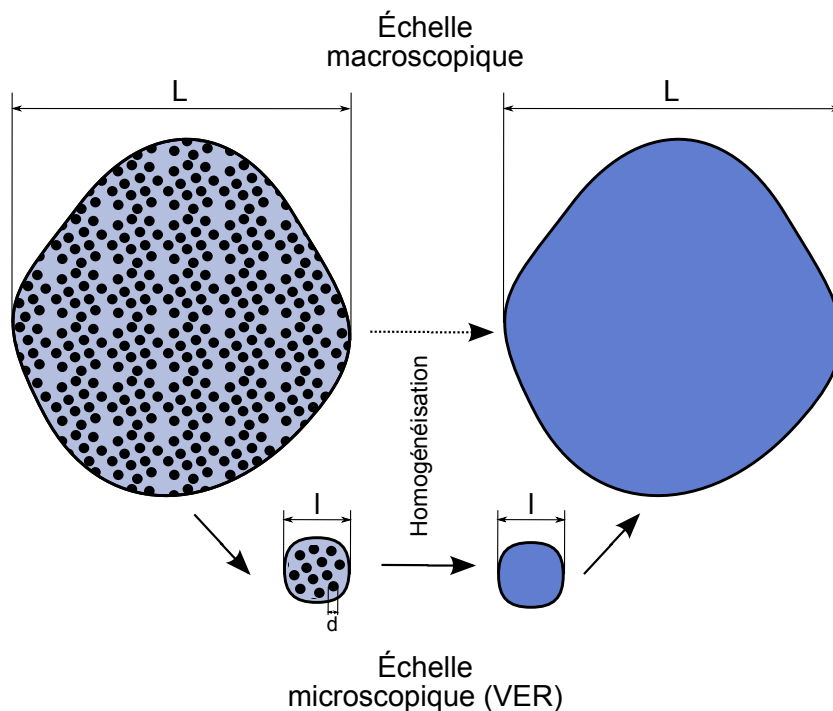


FIG. I.7 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE D'UNE APPROCHE D'HOMOGENÉISATION PAR RAPPORT À UN VER D'ÉCHELLE CARACTÉRISTIQUE l

La figure montre l'évolution d'une variable générique Ψ en fonction de la taille du VER. Si l n'est pas largement supérieur à d , la valeur moyenne de Ψ varie de manière importante en fonction du choix de sa position. Si l n'est pas largement inférieur à L , on observe des variations de Ψ dues à la structure macroscopique (changements de plis,...). Le concept de volume élémentaire représentatif est largement répandu dans la littérature [13], et répond à des caractéristiques particulières :

- Les propriétés déterminées par homogénéisation dans un VER doivent être identiques par rapport aux propriétés du matériau à l'échelle macroscopique (aux marges d'erreurs près) ;
- La morphologie interne d'un VER (agencement des fibres,...) doit être représentative de la structure macroscopique ;
- Les propriétés homogénéisées du matériau doivent être indépendantes du choix de la position du VER.

Plusieurs hypothèses plus ou moins fortes sont avancées afin de déterminer les propriétés homogénéisées du matériau. Dans les approches classiques d'homogénéisation, des bornes inférieures et supérieures limitent l'évolution des propriétés physiques en fonction des fractions volumiques de chaque constituant. Les bornes absolues des propriétés homogénéisées correspondent à la borne supérieure de Voigt (modèle parallèle) et à la borne inférieure de Reuss (modèle

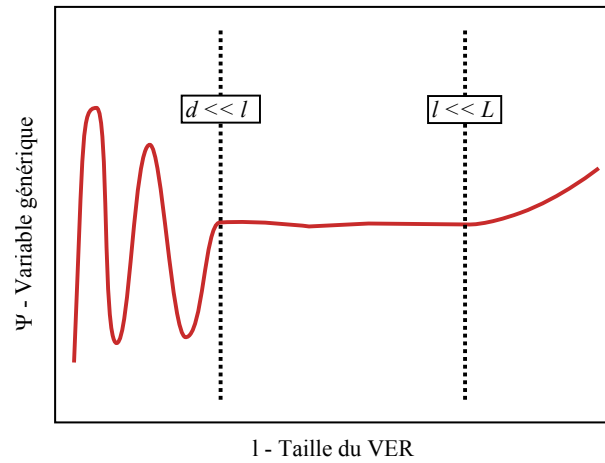


FIG. 1.8 – COURBE-TYPE D'ÉVOLUTION DE Ψ HOMOGÉNÉISÉ EN FONCTION DE LA TAILLE DU VER

série). Pour un matériau à I constituants, on considère la propriété Ψ_i et la fraction volumique ϕ_i de chaque constituant i . La propriété macroscopique équivalente du matériau noté Ψ , se calcule dans le cas série ou parallèle telle que :

Modèle parallèle - Borne supérieure de Voigt

$$\Psi = \sum_{i=1}^I \phi_i \Psi_i \quad (1.10)$$

Modèle série - Borne inférieure de Reuss

$$\frac{1}{\Psi} = \sum_{i=1}^I \frac{\phi_i}{\Psi_i} \quad (1.11)$$

Le modèle parallèle est aussi appelé la loi des mélanges. La propriété homogénéisée équivalente est la pondération de chaque propriété des constituants unitaires par leur fraction volumique. Dans le cas série, la propriété homogénéisée devient une moyenne harmonique des Ψ_i pondérée par les fractions volumiques ϕ_i .

En considérant qu'un matériau composite est constitué uniquement de fibres et de matrice, on trace l'évolution de la propriété homogénéisée Ψ en fonction de la fraction volumique de matrice ϕ_m (cf. Fig. 1.9) en échelle semi-logarithmique. Dans la théorie classique d'homogénéisation, les propriétés physiques homogénéisées sont des combinaisons (linéaires ou non) des modèles série et parallèles et l'évolution de ces propriétés est bornée par les modèles série et parallèle. Dans tous les cas, la valeur homogénéisée Ψ peut varier fortement en fonction de la micro-structure du matériau [14].

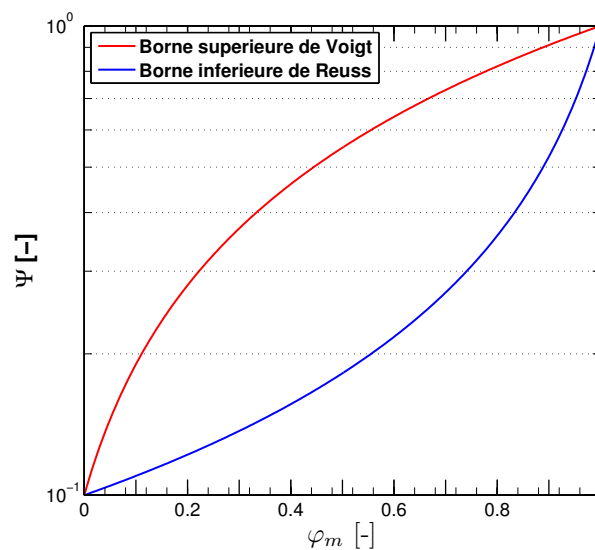


FIG. 1.9 – ÉVOLUTION D'UNE PROPRIÉTÉ Ψ D'UN COMPOSITE POUR LES BORNES DE VOIGT ET DE REUSS

2.2 Représentations d'un matériau composite en dégradation

Pour modéliser la dégradation thermique d'un matériau composite, il est nécessaire de définir une représentation préalable du matériau. Bien que de nombreuses espèces soient présentes dans un matériau composite, certaines hypothèses doivent être faites pour simplifier sa modélisation. La méthode de représentation d'un matériau composite est étroitement liée aux modèles d'homogénéisation. Dans tous les modèles de dégradation de composites à matrices organiques, on retrouve les constituants suivants :

- **fibres**, ou renforts : squelette qui supporte les efforts mécaniques
- **résine**, ou matrice : transmet les efforts mécaniques aux fibres, et donne sa forme définitive au composite
- **char**, ou résidu carbonisé : produit résultant de la pyrolyse de la résine (polymère)
- **gaz de pyrolyse** : second produit résultant de la pyrolyse (mélange de nombreuses espèces gazeuses).

Le composite est schématisé dans le plan normal aux fibres, comme le montre la figure I.10. L'ensemble des fibres f forme un empilement de plis de fibres unidirectionnelles (ici représenté dans les deux directions orthogonales \vec{x} et \vec{y}). La part de matrice polymère m remplit le reste de l'espace (en bleu) à l'état vierge. Ces deux constituants forment la totalité de la phase solide d'un composite générique. Une partie non-négligeable du composite est formée de gaz g et se situe dans les pores du matériau (cette part est volontairement surévaluée dans le schéma). Enfin, le résidu carbonisé ou $char$ c formé lors de la pyrolyse remplace la part de la matrice vierge dans le composite.

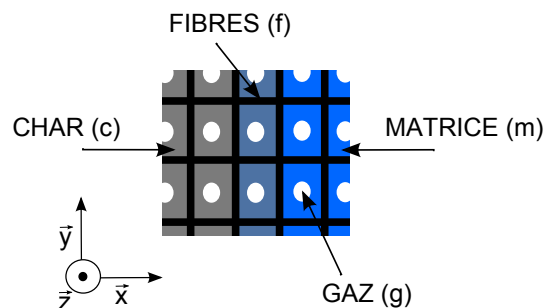
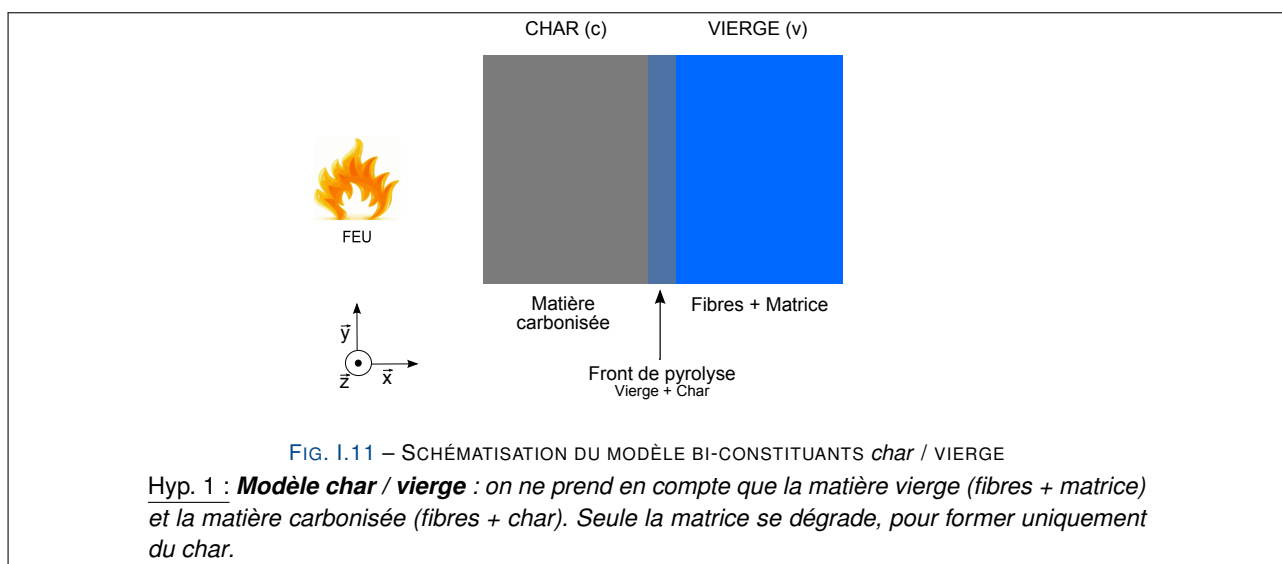


FIG. I.10 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES CONSTITUANTS PRINCIPAUX D'UN COMPOSITE À MATRICE ORGANIQUE EN DÉGRADATION

Les différents modèles recensés dans cette étude bibliographique énoncent tous des hypothèses fortes sur la représentation d'un composite en cours de dégradation. Cette section permet de structurer les différents modèles de la littérature dans des représentations génériques.

2.2.1 Modèles bi-constituants

Le modèle développé par Henderson et al. en 1985 [7] considère que la matière est formée de 2 constituants : la matière vierge et la matière carbonisée (cf. Fig. I.11).

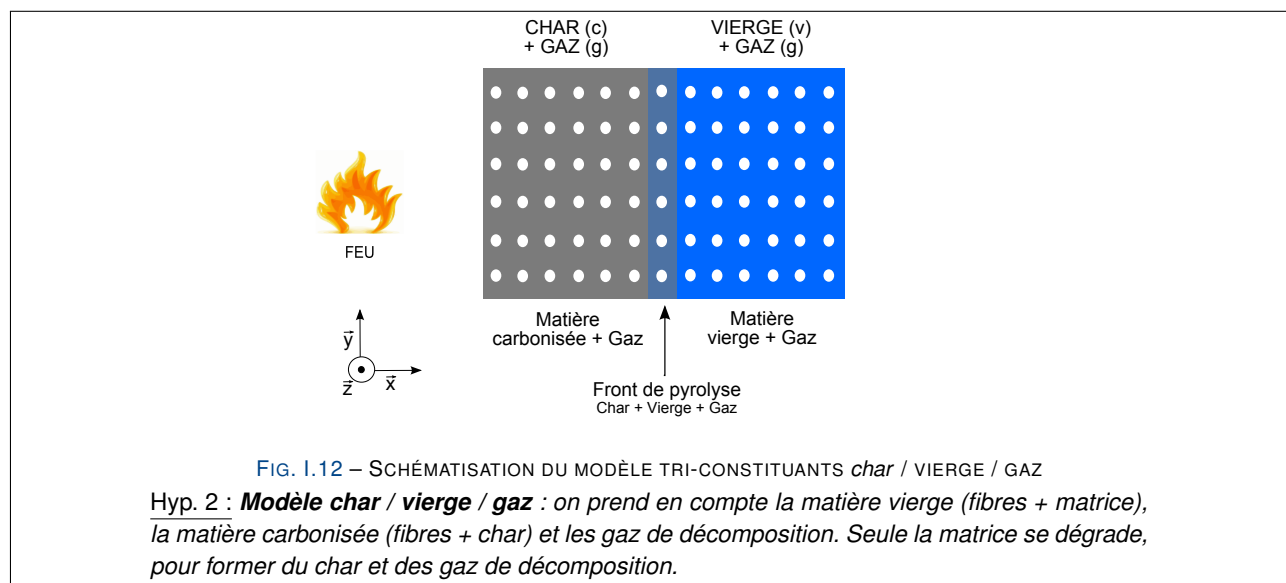


Le modèle de Henderson et al. 1985 fait maintenant office de référence en la matière. Une large majorité d'auteurs s'accordent sur le fait que ce modèle fournit des résultats satisfaisants en température (écarts faibles par rapport aux résultats expérimentaux pour une expérience donnée). Les travaux de Mouritz et al. [15], Gibson et al. [5], Sullivan et al. [16, 17], Lattimer et al. [18, 19], Feih et al. [4, 20–25] reprennent la description bi-constituant propre au modèle de Henderson. Nous pouvons aussi citer d'autres études qui utilisent ce modèle [12, 26–28]. Ce modèle est relativement simple à mettre en œuvre, et est souvent utilisé dans les travaux orientés vers l'étude des aspects mécaniques.

Cependant, l'évolution de la quantité de gaz de pyrolyse formée ne peut être modélisée avec cette représentation puisque la partie gazeuse n'est pas représentée. Il faut se tourner vers les modèles avec plus de constituants pour prendre en compte les gaz de pyrolyse.

2.2.2 Modèles tri-constituants

Peu de temps après la publication de leur premier modèle, Henderson et al. en publièrent un second en 1987, prenant en compte l'accumulation des gaz de pyrolyse [8]. Ce dernier reprend les mêmes bases que celui de 1985 (vierge + char), en y ajoutant le constituant gaz de décomposition (cf. Fig. 1.12). Le modèle de Henderson 1987 prend en compte les phénomènes d'accumulation de gaz de pyrolyse et d'augmentation de pression interne. Ce modèle, tel qu'il a été énoncé par Henderson ne permet pas de déterminer avec une grande précision l'évolution de la pression interne [29] suivant les mesures publiées dans ce même article.



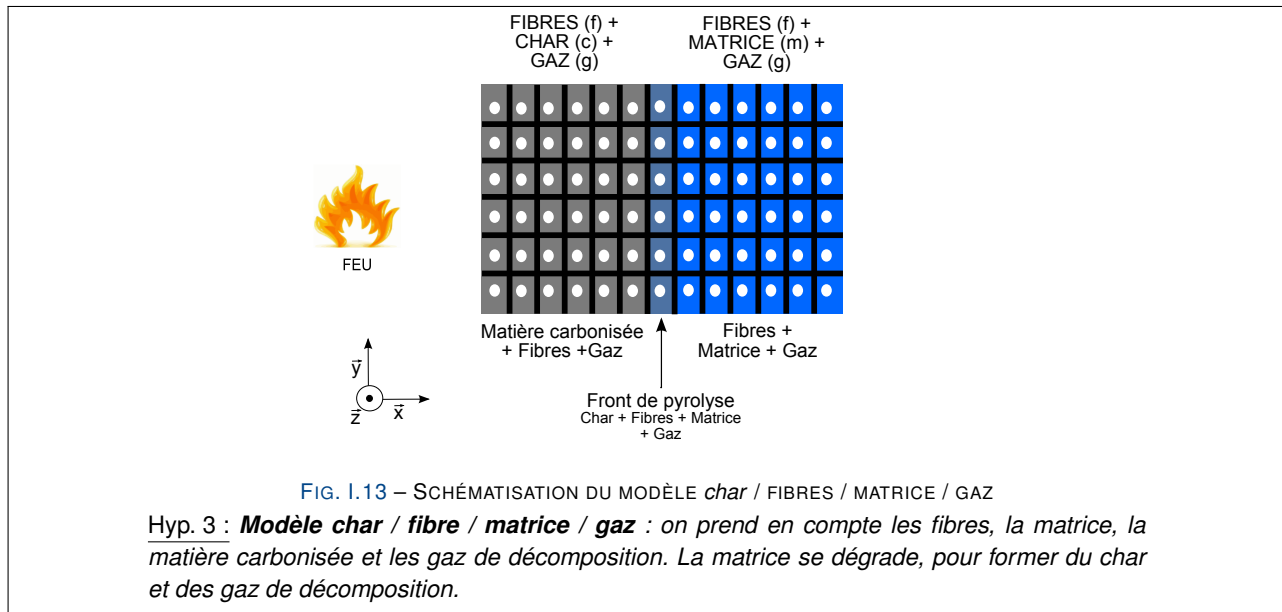
Florio et al. [30] développèrent en 1991 un modèle un peu plus élaboré, dans lequel la phase gazeuse est en déséquilibre thermique avec la phase solide. Celui-ci permet d'obtenir des résultats plus cohérents que Henderson 1987, sans être toutefois probant. Il faudra attendre Luo et Desjardin en 2007 [31] pour obtenir une concordance satisfaisante avec les résultats expérimentaux de Henderson 1987.

Les modèles tri-constituants permettent la prise en compte de la quantité émise de gaz de pyrolyse, mais ne permettent pas de suivre l'évolution des différents constituants solides en dégradation (fibres et matrice).

2.2.3 Modèles quadri et multi-constituants

Dimitrienko a développé depuis les années 1990 [32–37] des modèles thermo-mécaniques de dégradation, prenant en compte la totalité des constituants principaux des matériaux composites : fibres, matrice, *char* et gaz de décomposition (cf. Fig. 1.13). Différents auteurs ont proposé des modèles basés sur les hypothèses quadri-constituants de Dimitrienko, comme Barhamian et al. [38] ou Luo et Desjardin [31, 39–41].

Les modèles à quatre constituants, comme ceux de Dimitrienko, peuvent considérer un bilan de masse pour chaque constituant gazeux du matériau composite ou un seul pour toute la phase gazeuse. Concernant le bilan d'énergie, il est possible de ne considérer qu'un seul bilan (équilibre thermique local) ou plusieurs (déséquilibre thermique local). Ce type de modèles permet de suivre l'évolution des dégradations fibres et matrice de manière séparée mais a l'inconvénient d'utiliser des paramètres difficiles à caractériser. En effet, la plupart des paramètres physiques requis (conductivité thermique, capacité calorifique,...) sont déterminés pour un composite et non pour les constituants pris unitairement. Par ailleurs, il



n'est pas évident que les propriétés thermiques des constituants seuls soient les mêmes que celles des constituants dans le VER. Les modèles d'homogénéisation adoptés sont donc d'une importance capitale dans ce cas.

Certains auteurs poussent l'analyse des constituants un peu plus loin en prenant en compte l'eau et les différents gaz présents dans les matériaux. Ces modèles, dits multi-constituants, tentent de généraliser les approches développées précédemment. Di Blasi a développé ce type de modèle, applicable à n'importe quel matériau pyrolysable [42]. Galgano et Di Blasi [43, 44], Kandare et al. [45], Lautenberger et al. [46, 47] ainsi que McGurn et al. [48] se sont servis de ces travaux pour développer des modèles de dégradation multi-constituants. Les publications dans ce domaine sont très récentes et laissent penser que d'autres travaux similaires sont en cours. Comme pour les quadri-constituants, la difficulté majeure de ces modèles est de montrer que l'on peut retrouver les propriétés macroscopiques du matériau par homogénéisation ou optimisation des paramètres inconnus à partir de mesures issues d'une expérience de dégradation.

2.3 Modèles de propriétés et méthodes de caractérisation

Des progrès considérables ont été faits depuis les années 1980 dans le développement de modèles mathématiques et de méthodes de caractérisation pour la dégradation des composites à matrices organiques. Des modèles simples qui ne font pas dépendre les propriétés thermiques de l'état de dégradation sont capables de prédire correctement l'évolution de la température sur une plage réduite [3]. D'autres modèles, plus fidèles à la réalité, tiennent compte de l'état de chaque constituant présent dans le matériau pour calculer les propriétés apparentes du matériau en décomposition [18, 43].

Ces modèles doivent s'accompagner de caractérisations fiables des propriétés thermo-chimiques, et ce sur une large plage de températures. La caractérisation des propriétés thermo-chimiques à hautes températures des composites ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [5, 7, 18, 19, 29, 49–55]. Cependant, la grande diversité des matériaux existants ne permet pas de reconstituer des bases de données complètes de ces propriétés.

2.3.1 Capacité calorifique

La capacité calorifique d'un matériau est indépendante de sa forme, de l'orientation de ses fibres ou encore de la taille des pores (contrairement à d'autres propriétés comme la conductivité thermique). Certains auteurs comme Davies et al. [12] utilisent une loi affine, fonction de la température, pour décrire l'évolution de la capacité calorifique du matériau composite :

$$C_P(T) = C_{P0} + C_{P1} \cdot T \quad (I.12)$$

où C_{P0} et C_{P1} sont des constantes à déterminer expérimentalement. Cette interprétation de C_P variant en fonction de la température permet d'obtenir de bonnes prédictions de température mais est valable uniquement à des températures

faibles ($T < 400K$) [10]. Au-delà de ces températures, le comportement linéaire de C_P n'est plus assuré. Ce modèle est peu repris dans la littérature car non valable à partir d'un certain niveau de dégradation. Il est en effet nécessaire de prendre en compte les composants liés à la dégradation (comme le *char*) pour représenter plus fidèlement la réalité.

Le modèle de C_P proposé par Henderson [7] est largement repris par de nombreux auteurs (modèles bi-constituants). En pondérant par F (fraction massique de matière vierge) le C_P de chaque constituant, on obtient :

$$C_P = F \cdot C_{P_v}(T) + (1 - F) \cdot C_{P_c}(T) \quad (I.13)$$

avec C_{P_v} et C_{P_c} les capacités calorifiques de la matière vierge et du *char*, et F telle que :

$$F = \frac{\rho_s \phi_s - \rho_c \phi_c}{\rho_v \phi_v - \rho_c \phi_c} \quad (I.14)$$

avec ρ les masses volumiques absolues et ϕ les fractions volumiques. Les indices c , v et s correspondent respectivement à l'état *char*, à l'état vierge et au solide en dégradation (état intermédiaire).

Mazzaracchio et al. [56] considèrent la chaleur spécifique de chaque constituant comme constante car il est possible de considérer que cette valeur évolue peu en fonction de la température dans certains cas. La plupart des auteurs considèrent plutôt que le C_P du *char* et de la matière vierge évoluent suivant un polynôme du 1^{er} ordre [10] :

$$\begin{cases} C_{P_v}(T) = C_{P0_v} + C_{P1_v} \cdot T \\ C_{P_c}(T) = C_{P0_c} + C_{P1_c} \cdot T \end{cases} \quad (I.15)$$

$$(I.16)$$

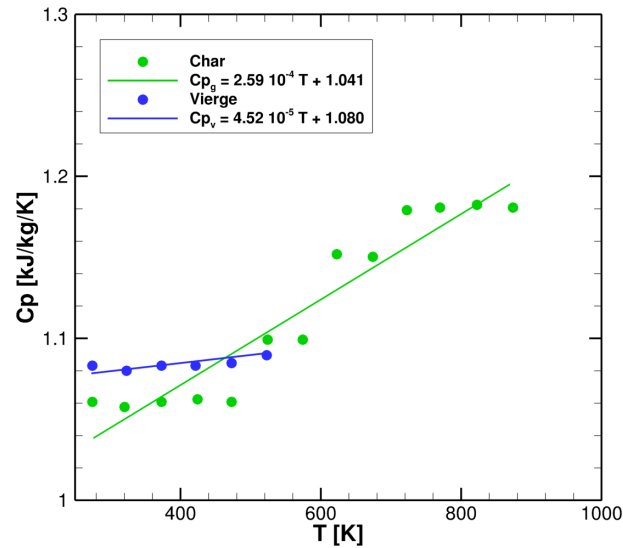


FIG. I.14 – CAPACITÉ CALORIFIQUE DU H41N (FIBRES DE VERRE / VINYLESTER) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE [7]

Les différents coefficients de ces polynômes sont déterminés expérimentalement par analyse DSC (cf. encadré ci-après). Ce modèle de C_P est très utilisé car la méthode DSC permet d'obtenir facilement les paramètres caractérisant le matériau dans un état donné (cf. Fig. I.14). D'autres modèles considérant plus de deux constituants dans les composites généralisent l'approche de Henderson en pondérant le C_P de chaque constituant i par sa fraction massique [47] :

$$C_P = \frac{\sum_{i=1}^I \rho_i \phi_i C_{P_i}}{\sum_{i=1}^I \rho_i \phi_i} \quad (I.17)$$

avec I le nombre total de constituants, ρ_i la masse volumique absolue du constituant i et ϕ_i sa fraction volumique. On peut remarquer que si on applique cette approche à deux constituants, la formulation finale est différente du modèle de Henderson exposé en équation I.13.

Mesure de capacité calorifique par DSC

L'analyse par DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique permettant de déterminer la capacité calorifique d'un matériau (ainsi que sa chaleur de réaction si celui-ci est dégradable). La DSC permet de mesurer le flux de chaleur nécessaire pour chauffer un échantillon à la température voulue. Cette analyse s'effectue à vitesse de chauffe constante.

On cherche à déterminer la capacité calorifique massique du matériau à l'état vierge puis dégradé. Il faut caractériser le composite en fonction de sa température et de son état de dégradation sans tenir compte des phénomènes induits par sa décomposition. Une mesure est faite sur un échantillon préalablement dégradé sur une large gamme de température (de 300K jusqu'à 1500K), puis sur un échantillon vierge (de 300K jusqu'à environ 500K ou moins afin d'éviter les réactions de dégradation). En tenant compte de la capacité spécifique de l'instrumentation, et grâce à la relation I.18 entre chaleur sensible h et capacité calorifique, on peut déterminer le C_P en fonction de la température.

$$h = \int_{T_0}^T C_P(T) \cdot dT \quad (\text{I.18})$$

On a maintenant à disposition l'évolution de la capacité calorifique massique du matériau en fonction de sa dégradation et de sa température. Cependant, une mesure DSC est capable de fournir une information supplémentaire : la chaleur de réaction Q . Pour ce faire, on dégrade un échantillon de matériau vierge par analyse DSC. Comme précédemment, on a accès au C_P du matériau pendant la dégradation. Cependant ce C_P dit apparent prend en compte la chaleur sensible mais aussi la chaleur supplémentaire induite par la (ou les) dégradation(s) du matériau. Cela se traduit par un C_P apparent plus ou moins important lors de la dégradation. La figure ci-dessous représente l'évolution de C_P réel et apparent en dégradation.

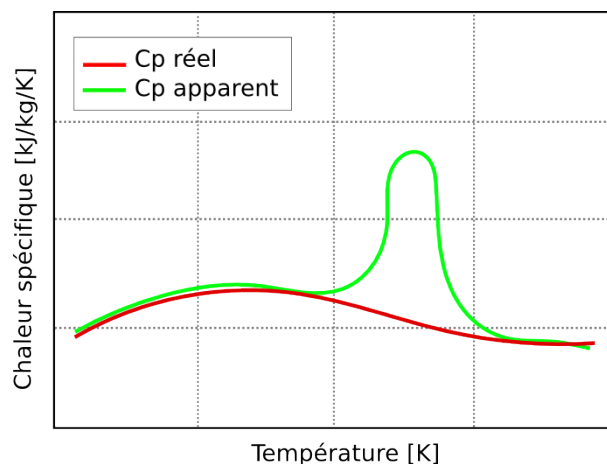


FIG. I.15 – COURBE-TYPE DE RÉSULTATS DE MESURE DSC EN DÉGRADATION

En calculant un bilan énergétique simple sur l'échantillon, on peut déterminer la chaleur de décomposition Q en supposant que :

- L'échantillon soit suffisamment petit pour considérer qu'il n'y a aucun gradient thermique (i.e. matériau thermiquement fin)
- Les autres propriétés (ρ , C_P réel) soient connues au cours de la dégradation
- L'évolution de la masse au cours de la décomposition soit connue (analyse ATG).

Une des principales limitations de la méthode DSC réside dans la prise en compte de la perte de masse en fonction de la température. En effet, ces données sont déterminées par Analyse Thermo-Gravimétrique, ce qui augmente les causes potentielles d'erreurs. Il est possible d'utiliser un Simultaneous Thermal Analyzer (STA) qui est un appareil de mesure combinant les mesures ATG et DSC pour limiter ce problème [11].

2.3.2 Conductivité thermique

Certains modèles de conductivité thermique ne différencient pas la part dégradée de la part vierge dans le composite. Kalaprasad et al. [51] établissent une loi semi-empirique, fonction de la température, très fidèle aux résultats expérimentaux :

$$k(T) = k_0 - Ke^{-\frac{BT}{3}} \quad (I.19)$$

avec k_0 , K et B des constantes déterminées expérimentalement. Kalaprasad et al. se servent de différents modèles (séries et parallèles) en fonction de l'orientation des fibres pour obtenir la formule semi-empirique I.19. Cependant cette formulation n'est valable que jusqu'à 100°C et n'est pas adaptée au cas d'un composite soumis au feu.

Dimitrienko [35] propose un autre type de loi semi-empirique, fonction de la température :

$$k(T) = \frac{k_{v0}}{1 - \varphi_{m0}} \left(\frac{T}{T_0} \right) (\varphi_m + n_\lambda \cdot \varphi_c) \quad (I.20)$$

avec k_{v0} conductivité du matériau vierge à T_0 la température initiale, φ_m et φ_c les fractions volumiques de la matrice et du *char* au sein du composite (φ_{m0} étant celle de la matrice à T_0), n_λ une constante empirique. Néanmoins, la validation de ce modèle grâce à des mesures expérimentales sur des matériaux composites en décomposition et à haute température n'a pas été effectuée.

D'autres modèles permettent de déterminer la conductivité thermique en fonction de la température et de son état de dégradation. Sous les mêmes hypothèses que le modèle de capacité calorifique I.13, Henderson et al. [7] expriment la conductivité comme une combinaison linéaire des propriétés du matériau vierge v et du matériau dégradé c , pondérée par la fraction massique de matière vierge F (cf. équation I.14) :

$$k(T) = F \cdot k_v(T) + (1 - F) \cdot k_c(T) \quad (I.21)$$

Comme pour la capacité calorifique, une première approximation exposée par Mazzaracchio et al. [56], considère que les conductivités de la matière vierge k_v et celle du *char* k_c sont constantes. Cette hypothèse est assez discutable sur une large gamme de température. La conductivité du *char* et celle de la matière vierge sont définies par des expressions polynomiales (sur toute la gamme de température concernée). Mouritz et al. [2], Henderson et al. [7, 8] utilisent un polynôme de degré 1 pour modéliser la conductivité de la matière vierge (éq. I.22) et un polynôme de degré 3 pour la matière carbonisée (éq. I.23) :

$$\begin{cases} k_v(T) = k_{0v} + k_{1v}T \\ k_c(T) = k_{0c} + k_{1c}T + k_{2c}T^2 + k_{3c}T^3 \end{cases} \quad (I.22)$$

$$k_c(T) = k_{0c} + k_{1c}T + k_{2c}T^2 + k_{3c}T^3 \quad (I.23)$$

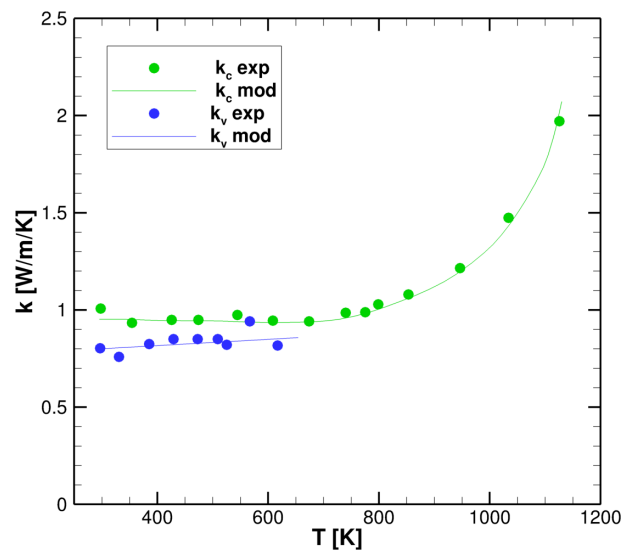


FIG. I.16 – CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU H41N (FIBRES DE VERRE / VINYLESTER) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE [7]

La figure I.16 montre les mesures de conductivité thermique à l'état vierge et *char* effectuées par Henderson et al. [7] sur un matériau fibres de verre / vinylester ainsi que leur polynômes interpolateurs respectifs. Cette loi des mélanges proposée par Henderson et al. est largement utilisée dans la plupart des modèles de dégradation de composites car seule la caractérisation de la conductivité thermique à l'état vierge et dégradé est requise (cf. encadré Mesure de conductivité thermique par méthode Flash). Cependant, l'évolution linéaire de k en fonction du taux de dégradation n'est pas entièrement justifiée (cf. section 2.1).

En considérant plus de 2 constituants dans le matériau composite (vierge et *char*), certains auteurs proposent des modèles basés sur des méthodes d'homogénéisation plus avancées. Staggs et al. [57] abordent le problème en considérant une porosité faible dans le composite étudié. En se basant sur des modèles séries et parallèles, la conductivité globale du système est donnée par (utilisation de développements limités) :

$$k \simeq k_v - \frac{3(1 - \phi_g)(k_v - k_g)}{k_g + 2 + (1 - \phi_g)(k_v - k_g)} \quad (I.24)$$

avec k_v la conductivité de la matière vierge, k_g la conductivité du gaz et ϕ la porosité du matériau. Malheureusement, cette approche n'a pas été validée expérimentalement. Galgano et al. [43, 44] utilisent une succession de schémas séries et parallèles pour décrire la conductivité thermique globale. Les constituants solides (fibres, matrice et *char*) sont considérés comme des structures en série, tandis que les constituants gazeux (gaz de pyrolyse, eau, air) sont considérés comme des structures en parallèle. Les validations expérimentales de ce modèle montrent que l'évolution de la conductivité en cours de dégradation concorde de façon satisfaisante avec le modèle théorique (cf. Fig. I.17). On peut remarquer, suivant ces mesures, une baisse de conductivité thermique au cours de la dégradation dans les mesures de Galgano et al. [43] qui ne peuvent être représentées par une loi des mélanges comme proposée par Henderson et al.

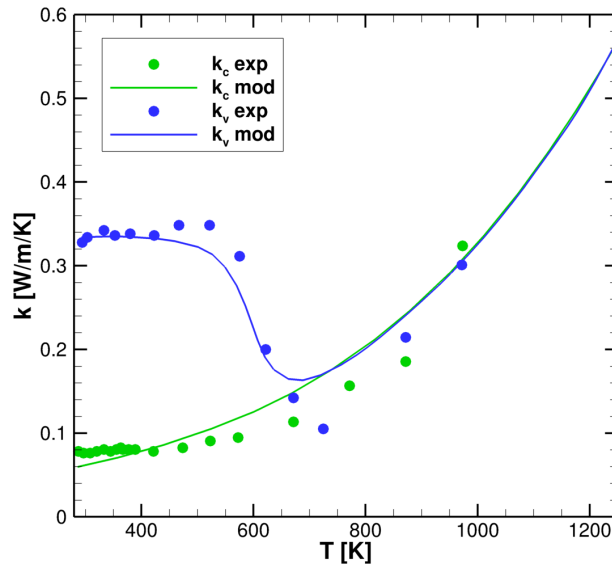


FIG. I.17 – CONDUCTIVITÉ THERMIQUE D'UN COMPOSITE FIBRES DE VERRE / POLYESTER EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE [43]

Lautenberger et al. [47] considèrent que la conductivité de chaque constituant évolue en fonction de la température par une relation du type :

$$k_i(T) = k_{0,i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_i} \quad (I.25)$$

avec T_0 la température initiale, n_i et $k_{0,i}$ des paramètres déterminés expérimentalement. La conductivité globale du composite est pondérée pour chaque constituant par sa fraction volumique :

$$k(T) = \sum_{i=1}^N \phi_i k_i \quad (I.26)$$

Ce modèle manque de validations expérimentales car il est difficile de caractériser indépendamment chaque constituant d'un matériau composite.

Certains auteurs [43, 44, 47] considèrent aussi l'effet des échanges radiatifs dans les pores du matériau. Ce phénomène est pris en compte à l'aide d'un terme supplémentaire dans la conductivité globale du composite. En linéarisant les termes d'échanges radiatifs, on obtient une conductivité radiative, telle que :

$$\begin{cases} k_{j,rad}(T) = \gamma_j \sigma T^3 \\ k_{eq}(T) = k(T) + \sum_{j=1}^N \phi_j k_{j,rad} \end{cases} \quad (I.27)$$

$$(I.28)$$

avec $k_{j,rad}$ la contribution radiative pour chaque constituant gazeux j sur N , σ la constante de Stefan-Boltzmann et γ_j des coefficients déterminés expérimentalement. L'expression des conductivités radiatives $k_{j,rad}$ provient de la linéarisation des transferts radiatifs afin d'être équivalent à l'expression d'un flux conductif. Les conductivités radiatives s'ajoutent à la conductivité globale du composite pour former une conductivité équivalente k_{eq} .

Il est important de noter que les conductivités exposées dans cette section sont scalaires et non tensorielles comme vu en section 1.2, car les modèles auxquels elles sont rattachées sont 1D.

Mesure de conductivité thermique par méthode Flash

Pour des températures supérieures à la température ambiante, il est difficile d'établir un gradient thermique dans un matériau à un état stabilisé (à cause des différentes pertes radiatives et convectives). Il est beaucoup plus simple de déterminer la diffusivité thermique du matériau, puis de revenir à sa conductivité en connaissant préalablement sa masse volumique et sa capacité calorifique.

Pour caractériser la diffusivité thermique d'un matériau par méthode flash, on place un échantillon dans un four afin de contrôler sa température dans un état stabilisé, puis un laser vient chauffer brièvement une face de celui-ci. La température face avant du matériau subit un bref échelon de température, qui se propage sur toute son épaisseur. La température face arrière est mesurée par thermocouple, et on peut ainsi détecter la propagation de l'échelon de température. Le temps mis à traverser l'épaisseur du matériau permet de déterminer directement la diffusivité, et donc la conductivité du matériau.

Limites

La précision de mesure de la conductivité est fortement dépendante de la mesure de capacité calorifique. De plus, comme pour la méthode DSC, on doit déterminer la conductivité sur un échantillon vierge et sur un échantillon dégradé pour s'affranchir des phénomènes liés à la dégradation du composite. Enfin, la méthode Flash classique ne permet de caractériser la conductivité thermique que dans une direction. Or, la plupart des composites présentent des propriétés orthotropes, impliquant une caractérisation dans les différentes directions principales.

Méthodes alternatives : les méthodes inverses

Il existe des méthodes alternatives permettant de caractériser à la fois la conductivité et la capacité calorifique d'un matériau : ce sont les méthodes inverses. En choisissant un modèle thermique adapté, on réalise des essais sur un matériau composite dans des conditions connues. On peut ainsi déterminer le jeu de paramètres le plus adapté pour retrouver les valeurs expérimentales (par minimisation des moindres carrés, par exemple).

Les méthodes inverses procurent d'excellents résultats pour minimiser l'écart entre les mesures expérimentales et les modèles (écart moyen inférieur à 5% [19]). Une de ces méthodes, développée à l'Onera, peut s'appliquer en 3D pour caractériser le tenseur de conductivité dans un matériau orthotrope [58] grâce à un chauffage laser et une caméra infrarouge utilisés pour chauffer un échantillon à un flux connu et mesurer la réponse en température sur toute la face arrière. Cette méthode est une généralisation de la méthode Flash classique en 3D.

Cependant, ces méthodes ne sont plus valables dès qu'un autre phénomène thermique apparaît (évacuation de gaz de décomposition par exemple) car les autres phénomènes sont masqués dans le résultat global.

2.3.3 Émissivité de surface

Concernant l'émissivité du matériau composite, la plupart des modèles ne font pas évoluer ce paramètre. Cette hypothèse est valable si l'on sait que les propriétés radiatives évoluent peu lors de la dégradation ou si l'on a mis en place un revêtement non-pyrolisable d'émissivité connue.

Cependant, d'autres modèles comme celui d'Henderson et al. 1987 [8] font évoluer l'émissivité en fonction de la fraction massique de matière vierge F :

$$\varepsilon_s = F\varepsilon_v + (1 - F)\varepsilon_c \quad (1.29)$$

avec ε_v et ε_c les émissivités de matière vierge et de *char*. Lautenberger et al. reprennent le même principe en pondérant les émissivités des différents constituants par leur fraction volumique. Dans tous les cas, l'évolution de cette propriété a

peu d'influence sur les résultats puisque l'émissivité de surface du matériau passe très rapidement à son état final dégradé (constant) lorsque le matériau est soumis à un flux thermique intense.

Mesure d'émissivité globale

La méthode de mesure d'émissivité totale consiste à comparer le rayonnement émis par la surface d'un échantillon à celui provenant d'une surface de référence. On se sert de **pyromètres infrarouges** pour déterminer l'émissivité de surface du matériau à caractériser. La température exacte de la surface de l'échantillon est déterminée grâce à un thermocouple. Pour les mêmes raisons que l'analyse DSC et la méthode laser flash, il faut caractériser l'émissivité des matériaux à l'état vierge et dégradé. Ce moyen de mesure donne accès à l'émissivité globale intégrée dans toutes les directions sortantes du matériau. Il existe aussi les spectrophotomètres, capables de mesurer la réflectance spectrale suivant une direction donnée, et donc dans l'hypothèse d'un corps gris son émissivité. Pour ces méthodes de mesure, une source d'erreur importante provient de la limitation en bande spectrale. En effet, plus l'appareil est limité aux faibles longueurs d'onde, plus la fraction du rayonnement mesuré sur le rayonnement réel est réduite.

3 Modélisation de la dégradation des matériaux composites

La modélisation de la dégradation des matériaux pyrolysables est un domaine qui a fait l'objet de nombreuses recherches depuis les années 1940 jusqu'à aujourd'hui. Des avancées majeures ont notamment été réalisées pour les modèles de dégradation du bois durant la seconde moitié du XX^{ème} siècle avec Kansa et al. [59]. Des recherches liées à la dégradation thermique du bois continuent d'être menées de nos jours [60–62] car ces matériaux organiques constitue une alternative énergétique à fort potentiel.

Durant les années 1980, les premiers modèles de dégradation thermique sont apparus avec Henderson et al. [7, 8] et Florio et al. [29, 30]. Ces auteurs se sont principalement basés sur des modèles de pyrolyse du bois, en les étendant à des matériaux multi-constituants. Les ajouts de nouveaux phénomènes lors de la mise en place d'un modèle se traduisent par la création ou la modification de lois de conservations. Celles-ci sont présentées de manière générique dans les sections ci-après.

3.1 Lois de conservation générales

Pour prédire l'évolution d'un milieu (un composite en dégradation dans ce cas d'étude), on se sert d'un ensemble d'équations aux dérivées partielles permettant d'établir la conservation de certaines quantités. Les lois de conservation s'établissent en faisant le bilan d'une quantité (masse, énergie, quantité de mouvement, moment de la quantité de mouvement) sur un volume quelconque dans un milieu continu. Les formes locales des lois de conservation générales sont telles que :

Conservation de la masse	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = p_{\text{masse}}$	(I.30)
Conservation de la quantité de mouvement	$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) = \vec{p}_{\text{force}}$	(I.31)
Conservation de l'énergie	$\frac{\partial q}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (q \vec{v}) = p_{\text{énergie}}$	(I.32)

avec ρ la masse volumique, \vec{v} la vitesse, $\rho \vec{v}$ la quantité de mouvement et q l'énergie interne. Les termes de droite sont les apports externes : p_{masse} représente l'ensemble des sources ou puits de masse, \vec{p}_{force} représente l'ensemble des forces auquel est soumis le milieu et $p_{\text{énergie}}$ représente l'ensemble des puissances (calorifiques ou des forces) appliquées au milieu.

Une loi de conservation est applicable à n'importe quel milieu continu, même ceux dits hétérogènes. Ainsi, un bilan énergétique peut être établi pour chaque constituant d'un matériau ou sur la totalité de ceux-ci. Si ce bilan est établi pour l'ensemble des constituants d'un milieu, on fait implicitement l'hypothèse que les températures sont égales pour tous les constituants : c'est un équilibre thermique local. De même, en établissant un bilan de masse dans un milieu hétérogène, on peut considérer que le bilan global des constituants est équivalent au bilan de masse de chaque constituant. De nombreux auteurs font cette hypothèse pour la phase gazeuse et considèrent un gaz équivalent à l'ensemble des espèces gazeuses

présentes. Pour la conservation de la quantité de mouvement, la loi de Darcy est généralement utilisée sur la phase gazeuse d'un matériau en décomposition, justifiée par les écoulements à faibles nombres de Reynolds.

Les lois de conservations forment un ensemble d'équations qui relient certaines quantités entre elles. Avec les lois de comportement thermiques des matériaux (cf. §2.3) et les conditions initiales et aux limites, ce système d'équations permet de décrire entièrement un matériau composite en dégradation. Les sections ci-après §3.2, §3.3 et §3.4 montrent comment les phénomènes liés à la dégradation des composites sont pris en compte dans les lois de conservation des modèles actuels.

La quasi totalité des modèles sont posés en 1D, et le reste de cette étude bibliographique sera décrit dans la direction principale \vec{x} .

3.2 Modélisation thermique

Par rapport au cas de conduction pure vu en §1.2, d'autres phénomènes thermiques apparaissent lors de la dégradation d'un composite soumis au feu. Le transport des gaz de décomposition et la chaleur consommée par pyrolyse sont les phénomènes les plus communément représentés dans les bilans énergétiques. Le bilan d'énergie du modèle de Henderson 1985 [7] (cf. section 2.2.1) permet de considérer clairement ces termes :

$$\underbrace{\frac{\partial \rho \cdot h}{\partial t}}_{\text{Inertion}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right)}_{\text{Conduction}} - \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} (\dot{m}'_g \cdot h_g)}_{\text{Transport gaz}} - \underbrace{Q \frac{\partial \rho}{\partial t}}_{\text{Décomposition}} \quad (1.33)$$

avec ρ la masse volumique du composite, h l'enthalpie du composite, h_g l'enthalpie des gaz de décomposition, k la conductivité thermique, \dot{m}'_g le débit massique des gaz de décomposition et Q la chaleur de réaction (pyrolyse).

Le terme de gauche représente la variation d'énergie interne volumique au cours du temps et le premier terme de droite définit les transferts de chaleur par conduction. Si l'on s'arrête là, on obtient l'équation de la chaleur standard (cf. équation 1.4). Il faut ajouter à cela le terme induit par l'éjection des gaz de pyrolyse (ces gaz s'échappent à un débit \dot{m}'_g et une enthalpie h_g). Celui-ci correspond au terme de transport dans la loi de conservation générale 1.32 mais seule la phase gazeuse est considérée puisque le solide (vierge ou *char*) ne se déplace pas. Le dernier terme définit la variation d'énergie interne volumique consommée par la réaction de pyrolyse.

En développant l'équation 1.33, on obtient :

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial k}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial x} - \dot{m}'_g C_{Pg} \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{\partial \rho}{\partial t} (Q + h - h_g) \quad (1.34)$$

Les enthalpies du solide et du gaz sont définies telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} h = \int_{T_0}^T C_P(T) \cdot dT \\ h_g = \int_{T_0}^T C_{Pg}(T) \cdot dT \end{array} \right. \quad (1.35)$$

avec T_0 la température du matériau à l'état initial. Ce bilan énergétique énoncé par Henderson et al. est effectué sur un solide équivalent vierge + *char* (cf. section 2.2.1). La partie solide n'est pas prise en compte de manière cohérente dans ce bilan (tout comme pour les bilans de masse) mais ce modèle bi-constituant est largement répandu dans la littérature.

3.2.1 Bilans énergétiques globaux

Si l'on souhaite considérer plus de deux constituants, la méthode la plus courante pour décrire la conservation de l'énergie au sein d'un système est d'effectuer un bilan global d'énergie. Cette méthode est largement utilisée dans la littérature mais est tout de même soumise à une hypothèse forte : à l'échelle d'une cellule, les constituants sont à la même température et pression. Cela revient à supposer qu'il y a un coefficient d'échange thermique infini entre les différents

constituants. De nombreux modèles utilisent ce schéma en prenant en compte trois constituants ou plus [8, 34, 41, 43, 45, 47, 48].

L'équation 1.37 décrit le bilan énergétique global d'un système dans un cas générique, valable pour tous les modèles à équilibre thermique local. Ce bilan, réalisé sur l'ensemble des constituants du matériau, est dérivé de Henderson et al. 1985 [7] (qui n'est effectué que sur la part solide du composite). Les bilans énergétiques globaux ont la forme générale :

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_{eq} h_{eq}}{\partial t}}_{\text{Instationnarité}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(k_{eq} \frac{\partial T}{\partial x} \right)}_{\text{Conduction}} - \underbrace{\frac{\partial \dot{m}'_g \cdot h_g}{\partial x}}_{\text{Transport gaz}} + \underbrace{\Omega}_{\text{Décomposition}} + \underbrace{\Lambda}_{\text{Travail pression}} \quad (1.37)$$

Les termes indicés eq (pour équivalent) correspondent aux moyennes volumiques des valeurs considérées. Pour l'ensemble des I constituants (solides + gazeux), ces valeurs sont définies telles que :

$$\rho_{eq} = \sum_{i=1}^I \rho_i \varphi_i \quad (1.38)$$

$$C_{Peq} = \frac{1}{\rho_{eq}} \sum_{i=1}^I \rho_i \varphi_i C_{Pi} \quad (1.39)$$

$$h_{eq} = \int_{T_0}^T C_{Peq} d\tau \quad (1.40)$$

avec φ_i la fraction volumique du constituant i (gazeux ou solide). Les termes ρ_i sont les masses volumiques absolues de chaque constituant. Le terme k_{eq} peut varier suivant les modèles, détaillés en §2.3.2. Les premiers termes du bilan général 1.37 correspondent aux termes de la loi de conservation énergétique d'Henderson et al. 1985 [7] (cf. équation 1.33). Ces termes (instationnarité, conduction, transport des gaz de pyrolyse et chaleur de décomposition Ω) sont présents dans les deux équations mais appliqués seulement à deux constituants pour représenter le matériau.

Concernant Ω , ce terme correspond aux différentes chaleurs créées ou absorbées lors des réactions en jeu lors de la décomposition :

$$\Omega = \sum_{k=1}^R \frac{\partial \rho_{i,k}}{\partial t} \cdot Q_k \quad (1.41)$$

avec R le nombre de réactions prises en compte dans le modèle, Q_k la chaleur massique de la $k^{\text{ième}}$ réaction, réagissant sur le constituant i . Les réactions prises en compte peuvent être les réactions de pyrolyse ou d'oxydation mais aussi de changement d'état. À titre d'exemple, Galgano et al. [43] prennent en compte la chaleur latente de vaporisation de l'eau présente dans le composite. Le modèle de Henderson et al. 1985 est un cas simple du terme Ω , où seule la pyrolyse est considérée et agit sur le solide comme constituant à part entière.

Le dernier terme Λ développé dans l'équation 1.42, également présent dans le modèle de McGurn et al. [48], représente l'effet du travail de pression dans la phase gazeuse (indiqué g). Ce terme peut être important dans le cas où les montées en pression dans le matériau sont significatives (rentrées atmosphériques ou tuyères de lanceurs spatiaux par exemple). Cependant, ces cas impliquent de forts déséquilibres thermiques au sein du matériau et donc le bilan énergétique global n'est plus adapté. Les modèles à bilans énergétiques séparés sont plus à même de répondre à ce genre de problématique.

$$\Lambda = \frac{\partial (\varphi_g P_g)}{\partial x} \quad (1.42)$$

Généralement, les variations d'énergie cinétique et potentielle sont négligées et n'apparaissent donc pas dans les lois de conservation de l'énergie.

3.2.2 Bilans énergétiques séparés

Bien que la plupart des modèles fassent l'hypothèse d'équilibre thermique local, certains auteurs peuvent considérer que la température dans une cellule de contrôle n'est pas homogène. C'est le cas pour Florio et al. [30], Puioux et al. [63] et Lautenberger et al. [46, 47], qui traitent chaque constituant du composite de manière indépendante. L'hypothèse de

continuité du milieu est conservée dans les bilans énergétiques séparés (car elle permet d'établir les lois de conservation locales). Un bilan énergétique est énoncé pour chaque constituant ou groupe de constituant et se présente sous la forme suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial \rho_i \phi_i h_i}{\partial t}}_{\text{Instationnarité}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(k_i \phi_i \frac{\partial T}{\partial x} \right)}_{\text{Conduction}} - \underbrace{\frac{\partial \dot{m}'_i \cdot h_i}{\partial x}}_{\text{Transport gaz}} + \underbrace{\Omega_i}_{\text{Décomposition}} + \underbrace{\Lambda_i}_{\text{Travail pression}} + \underbrace{\sum_{\substack{\zeta=1 \\ \zeta \neq i}}^M h_{i\zeta} (T_\zeta - T_i)}_{\text{Échange convectif}} \quad (1.43)$$

On retrouve les mêmes termes que pour l'équation-bilan globale 1.37 mais appliqués aux constituants considérés seulement. Pour chaque constituant i , on trouve cette expression de bilan énergétique.

Dans l'expression des bilans séparés 1.43, un dernier terme est ajouté pour définir l'échange entre les constituants. Pour chaque bilan sur le $i^{\text{ème}}$ constituant, on définit des échanges avec tous les autres constituants ζ différents de i . Le coefficient d'échange entre un constituant i et ζ , noté $h_{i\zeta}$, est généralement corrélé en fonction de la structure du matériau (taille des pores, porosité, type de fibrage,...).

Comme précisée précédemment, l'utilisation des bilans énergétiques séparés est peu développée dans la littérature car dans la plupart des applications, l'hypothèse d'équilibre thermique local est justifiée. Puiroux [63] justifie l'approche de déséquilibre thermique local dans le cas des composites spatiaux ablables. Il est en effet important de montrer que l'apport des modèles à bilans énergétiques séparés est significatif car cette hypothèse est lourde de conséquences sur la résolution des équations.

3.3 Modélisation du transport des gaz

3.3.1 Équations de conservation de la masse

Quel que soit le modèle de dégradation adopté, il est nécessaire d'établir les bilans de masse pour chaque constituant (ou groupe de constituants) pris en compte. L'équation générale 1.30 est adaptée pour tous les constituants en présence pour tenir compte des transferts de masse entre ceux-ci (réactions de dégradation). Ainsi, un constituant i suit la loi conservation de la masse générale suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \phi_i) + \frac{\partial \dot{m}'_i}{\partial x} = \sigma_{\text{masse},i} \quad (1.44)$$

\dot{m}'_i exprime le débit massique local et $\sigma_{\text{masse},i}$ représente l'ensemble des termes sources massiques du constituant i . À partir de cette expression générale, certaines hypothèses peuvent être formulées pour réduire le nombre de variables à résoudre.

Dans les modèles bi-constituants (vierge + *char*) comme celui de Henderson 1985 [7], le bilan de masse sur la phase gazeuse est exprimé en faisant l'hypothèse que les gaz de pyrolyse (indiqués g) sont directement évacués dès leur formation. Cela revient à dire que $\partial \rho_g / \partial t = 0$. Le bilan de masse s'écrit alors :

$$\frac{\partial \dot{m}'_g}{\partial x} = - \frac{\partial \rho_s}{\partial t} \quad (1.45)$$

avec \dot{m}'_g le débit massique des gaz de pyrolyse et ρ la masse volumique du matériau. Le terme $\partial \rho / \partial t$ correspond au terme source de production de gaz de pyrolyse. Le terme $\partial \dot{m}'_g / \partial x$ correspond au terme de transport des gaz de pyrolyse. Ce bilan de masse soulève un problème non négligeable : le terme \dot{m}'_g doit être imposé via certaines conditions aux limites (généralement $\dot{m}'_g|_{x=L} = 0$ où L la position de la face non-exposée au feu). Les modèles bi-constituants ne peuvent pas écrire le bilan de masse en phase gazeuse sous une autre forme car la variable ρ_g ne fait pas partie du système d'équations. Il faut passer par des modèles tri-constituants pour décrire clairement la conservation de la phase gazeuse.

Les modèles tri-constituants (vierge + *char* + gaz de pyrolyse) peuvent donc considérer l'accumulation des gaz de pyrolyse ($\rho_g \neq 0$) dans le matériau. L'équation de conservation de la masse pour la phase gazeuse s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \phi_g) + \frac{\partial \dot{m}'_g}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \phi_s) \quad (1.46)$$

La seule différence par rapport à l'équation 1.45 est l'apparition du terme de variation temporelle de la quantité de gaz de pyrolyse. Cette équation de conservation est plus formelle que la précédente mais ajoute la variable de quantité de gaz de décomposition au système.

Généralement pour les modèles multi-constituants, un seul bilan de masse est effectué pour la phase gazeuse. On utilise un mélange gazeux équivalent et la conservation de la masse des gaz s'écrit de façon similaire à 1.46 :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \Phi_g) + \frac{\partial \dot{m}'_g}{\partial x} = \sum_{k=1}^R \dot{\omega}_k \quad (1.47)$$

avec R le nombre de réactions de formations du constituant gazeux et $\dot{\omega}_k$ le taux de formation de gaz lors de la $k^{\text{ième}}$ réaction. Ce principe de gaz équivalent, utilisé notamment par Luo et Desjardin [31] ou Dimitrienko [34, 35], permet de simplifier le système d'équations (un seul bilan de masse pour toute la phase gazeuse) tout en conservant la séparation des réactions de dégradation.

Il est possible cependant de considérer toutes les espèces gazeuses indépendamment les unes des autres. Lautenberger et al. [47] ou Mc Gurn et al. [48] utilisent ce principe et établissent un bilan de masse pour toutes les espèces en présence. Ainsi, pour chaque espèce gazeuse j , la loi de conservation de la masse s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_j \Phi_j}{\partial t} + \frac{\partial \dot{m}'_j}{\partial x} = \sum_{k=1}^R \dot{\omega}_{j,k} + \frac{\partial}{\partial x} \left(D_j \frac{\partial \rho_j \Phi_j}{\partial x} \right) \quad (1.48)$$

avec $\dot{\omega}_{j,k}$ le taux de formation de l'espèce gazeuse j lors de la $k^{\text{ième}}$ réaction et D_j son coefficient de diffusion. On se sert d'une loi de diffusion de Fick pour exprimer les échanges entre les espèces en présence. Bien que ces types de lois de conservation puissent approfondir l'étude de l'évacuation des espèces gazeuses lors d'une dégradation thermique d'un matériau composite, il est tout de même difficile de caractériser et quantifier toutes les espèces gazeuses émises dans un matériau ainsi que leur coefficient de diffusion dans le mélange gazeux correspondant. Les modèles qui considèrent les gaz comme indépendants se heurtent à des problèmes de caractérisation.

3.3.2 Équation de conservation de la quantité de mouvement

Pour tous les modèles considérant l'accumulation des gaz de pyrolyse, il est nécessaire de modéliser l'évacuation de ceux-ci. La loi de Darcy est généralement utilisée pour décrire les écoulements fluides dans des milieux poreux à faible nombre de Reynolds. Cette loi se ramène à une équation de conservation de la quantité de mouvement dans laquelle on néglige les termes inertiels. À l'échelle macroscopique, la loi de Darcy prend la forme :

$$\vec{v}_g = -\frac{K_P}{\mu} \left(\vec{\nabla} P - \rho \vec{g} \right) \quad (1.49)$$

avec \vec{v}_g la vitesse de filtration ou vitesse apparente, K_P la perméabilité, μ la viscosité et \vec{g} l'accélération gravitationnelle. Il faut noter que dans le problème qui nous concerne, le terme d'accélération gravitationnelle est assumé négligeable [63] (faible densité de la phase gazeuse, faible perméabilité, pression dominée par le terme de production de gaz).

Le débit massique de gaz de pyrolyse \dot{m}'_g s'écrit alors en une dimension :

$$\dot{m}'_g = -\frac{K_P}{\mu} \frac{\rho_g}{\Phi_g} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (1.50)$$

avec Φ_g la fraction volumique de gaz, appelé aussi la porosité du matériau.

3.3.3 Pression interne

La pression interne est donnée directement par la loi des gaz parfaits :

$$P_g = \frac{\rho_g r_g T}{M_g} \quad (1.51)$$

avec r_g la constante des gaz parfaits et M_g la masse molaire équivalente de la phase gazeuse. La connaissance des espèces gazeuses lors de la dégradation d'un composite est requise pour pouvoir justifier de l'utilisation de la loi des gaz parfaits. Cependant les principaux gaz de décomposition qui ont été quantifiés lors de décompositions peuvent être assimilés à des gaz parfaits [11].

3.4 Modélisation chimique

La section précédente recense les différents modèles de transport des gaz de décomposition. Des bilans de masses et des bilans de quantités de mouvement sont utilisés pour décrire le transport de ces gaz. Cependant les termes de production proviennent de la décomposition des constituants solides. Généralement, la loi d'Arrhenius est adoptée pour décrire les transformations chimiques dans un composite. Bien que cette loi n'ait pas été démontrée pour le cas des solides, elle permet de décrire l'évolution de la masse au sein d'un matériau de manière macroscopique. Si l'on souhaite modéliser la dégradation par pyrolyse simple, une loi d'Arrhenius seule suffit à la décrire. Si un modèle de décomposition plus élaboré est nécessaire (pyrolyse et oxydation par exemple), il faut alors considérer une succession de réactions pour décrire la décomposition du matériau. La figure 1.18 montre la dégradation de deux types de résine sous atmosphère inerte. Une seule loi d'Arrhenius suffit à décrire la décomposition de la résine époxy, tandis que deux sont nécessaires pour la résine phénolique.

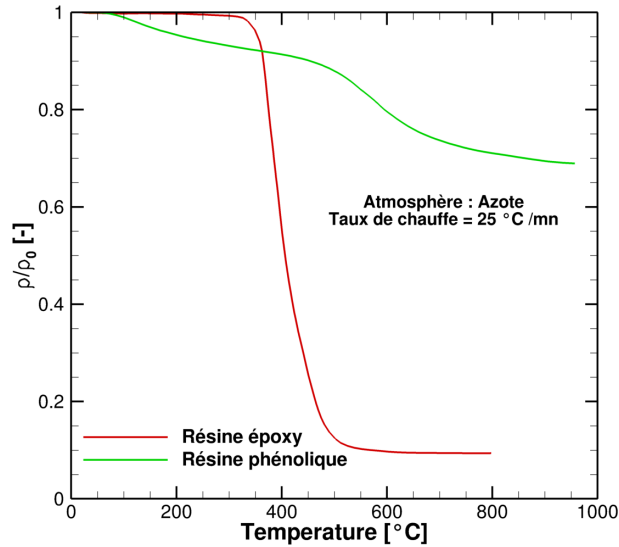


FIG. 1.18 – ANALYSE ATG DE RÉSINE ÉPOXY ET DE RÉSINE PHÉNOLIQUE EN ATMOSPHÈRE INERTE [10]

3.4.1 Lois cinétiques de dégradation génériques mono-réaction

Beaucoup d'auteurs considèrent dans leur modèle la réaction de pyrolyse seule [7, 15, 30, 35, 38]. Le taux de perte de masse solide est alors décrit par l'équation générale :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \phi_s) = -\rho_v \phi_v \left[\frac{\rho_s \phi_s - \rho_c \phi_c}{\rho_v \phi_v} \right]^n A \exp \left(-\frac{E_A}{RT} \right) \quad (1.52)$$

avec ρ et ϕ les masses volumiques et les fractions volumiques du solide s , du solide à l'état vierge v et du solide à l'état *char* c . Les différents paramètres A (coefficient pré-exponentiel), E_A (énergie d'activation) et n (ordre de réaction) sont déterminés grâce à une Analyse Thermo-Gravimétrique (cf. encadré ci-après).

Cependant, il est important de noter que les modélisations de la pyrolyse par des lois d'Arrhenius ne font ressortir qu'une seule réaction globale (et non tout le schéma réactionnel de décomposition de la matrice). Si plusieurs réactions globales sont détectées par ATG, il faut utiliser des lois de dégradation multi-réactions.

3.4.2 Lois cinétiques de dégradation génériques multi-réactions

Jusqu'à alors, les lois décrivant la décomposition de la matière au sein d'un matériau composite ne considéraient qu'une réaction de pyrolyse à une seule étape. Di Blasi et al. [42] proposent un autre modèle de type Arrhenius pour décrire la décomposition du matériau par pyrolyse à plusieurs étapes. Ce modèle est défini par une somme de réactions unitaires :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \phi_s) = \sum_{k=1}^R -\rho_v \phi_v \left[\frac{\rho_s \phi_s - \rho_c \phi_c}{\rho_v \phi_v} \right]^{n_k} A_k \exp \left(-\frac{E_{Ak}}{RT} \right) \quad (1.53)$$

avec R le nombre de réactions considérées pour la pyrolyse. Les différents paramètres (A_k , E_{Ak} , n_k) sont différents pour chaque sous-réaction k . Cette décomposition de la dégradation par pyrolyse permet d'obtenir des écarts plus faibles entre les valeurs expérimentales et numériques issues de l'ATG.

Analyse de décomposition cinétique par ATG

Une loi d'Arrhenius requiert trois paramètres majeurs : A le facteur pré-exponentiel, n l'ordre de réaction et E_A l'énergie d'activation. La détermination de ces paramètres cinétiques se fait grâce à un **Analyseur Thermo-Gravimétrique (ATG)**, appareil capable de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de sa température. Le principe consiste à chauffer un échantillon de matériau à vitesse constante et à en mesurer la masse au cours du temps. Plusieurs hypothèses sont posées pour déterminer les résultats d'ATG :

- le matériau est thermiquement fin (i.e. la température est homogène dans l'échantillon)
- la décomposition se produit de manière uniforme et isotrope
- la diffusion gazeuse est négligée
- la phase solide et la phase gazeuse sont à l'équilibre thermodynamique
- la pression locale est faible.

Un échantillon de matériau à caractériser est solidaire d'un système de pesée régulé en température. L'échantillon est généralement placé sous atmosphère inerte (diazote ou argon) pour éviter toute réaction oxydante. Toutefois, on peut se placer sous atmosphère non-purgée pour prendre en compte la dégradation par oxydation, même si la compréhension des réactions oxydantes d'un composite polymérique est encore mal maîtrisée [11]. La plupart des appareils de mesure ATG affichent des vitesses de chauffe allant jusqu'à $50^\circ\text{C}/\text{min}$ et des températures maximales atteignant 1500°C .

Les analyses doivent être effectuées à différentes vitesses de chauffe afin de minimiser les écarts et de s'assurer de la cohérence des résultats. Les paramètres cinétiques sont déterminés par optimisation numérique en utilisant la méthode la plus appropriée (Ozawa-Flynn-Wall, méthode des moindres carrés,...)

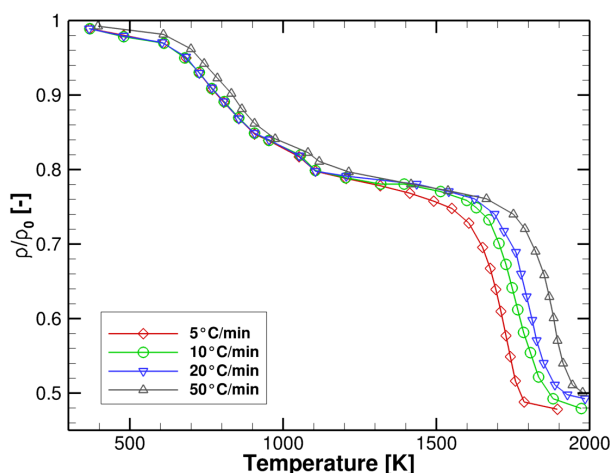


FIG. I.19 – COURBE D'ATG EFFECTUÉE SUR UN ÉCHANTILLON DE H41N [7]

Limites

Il faut cependant rester critique vis-à-vis des résultats d'analyses thermogravimétriques. Les incertitudes expérimentales peuvent être importantes, notamment à cause des hypothèses avancées précédemment :

- Matériaux non-thermiquement fin, surtout à des vitesses de chauffe élevées
- Nature de l'atmosphère inconnue dans la zone de décomposition (incertitudes fortes sur la température des gaz de décomposition)
- Vitesse de chauffe difficilement contrôlable

Lors d'une Analyse Thermo-Gravimétrique, la plus grosse incertitude réside dans l'interprétation des résultats. Les courbes d'ATG font apparaître seulement les réactions principales de dégradation, alors que la pyrolyse d'un polymère est la résultante de nombreuses sous-réactions que l'on maîtrise assez mal. Le protocole expérimental de l'ATG impose de chauffer l'échantillon à une vitesse suffisamment faible ($\beta < 50^\circ\text{C}/\text{min}$) pour bien dissocier les réactions principales et atteindre l'équilibre thermique dans tout l'échantillon.

Ce modèle multi-réactions peut être étendu à d'autres modèles prenant en compte la pyrolyse et l'oxydation. Henderson et al. [7] utilisent l'équation I.53 pour décrire ces deux réactions successives. Cette formulation pose problème, puisqu'elle ne tient pas compte de l'oxygène présent dans l'atmosphère (au niveau local de la dégradation). Marquis et al.

[11] ont utilisé un modèle de décomposition chimique prenant en compte la fraction d'oxygène :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s V_s) = \sum_{k=1}^R -\rho_{k0} V_{k0} \left[\frac{\rho_s V_s - \rho_{kf} V_{kf}}{\rho_{k0} V_{k0}} \right]^{n_k} Y_{O_2}^{\delta_{O_2,k}} A_k \exp \left(-\frac{E_{Ak}}{RT} \right) \quad (1.54)$$

avec $k0$ et kf les indices des matériaux à l'état initial ou final de la $k^{\text{ième}}$ réaction. On pose aussi Y_{O_2} la fraction massique de O_2 dans le matériau, et $\delta_{O_2,k}$ le nombre de Kronecker. On considère que $\delta_{O_2,k}$ vaut 1 si la $k^{\text{ième}}$ réaction est une réaction d'oxydation, et 0 sinon. Le taux de réaction pour les réactions d'oxydation est ainsi proportionnel à la fraction massique d'oxygène. Cela revient à faire l'hypothèse que la réaction d'oxydation est d'ordre 1 en O_2 . Bien que les résultats de cette formulation soient encourageants, cette approche n'a pas été clairement justifiée.

Lautenberger et al. [47] posent le problème de manière encore plus générale en considérant un système de I équations (pour I constituants du matériau). La perte de masse pour chaque constituant i est calculée comme une somme de R lois d'Arrhenius (avec R le nombre total de réactions). On a donc pour chaque constituant :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_s \Phi_s) = \sum_{k=1}^R \left[\left(\prod_{i=1}^M (\rho_i \Phi_i)^{n_{i,k}} \right) A_k \exp \left(-\frac{E_{Ak}}{RT} \right) \right] \quad (1.55)$$

avec i l'indice du constituant dégradable considéré¹, k l'indice de la réaction et $n_{i,k}$ l'ordre de réaction du $i^{\text{ième}}$ constituant dans la $k^{\text{ième}}$ réaction.

Tous les modèles de dégradation décrits précédemment sont des cas particuliers de la formulation généralisée de Lautenberger et al.

3.5 Récapitulatif des principaux modèles de dégradation

Les principaux modèles de dégradation ont été classés suivant différents critères dans le tableau 1.2. Seuls les modèles thermo-chimiques ayant un apport par rapport aux modèles précédents ont été intégrés à celui-ci. Les modèles n'apportant pas d'originalité d'un point de vue thermo-chimique mais uniquement d'un point de vue mécanique n'ont pas été retenus dans ce tableau. Ainsi, des modèles comme celui de Mouritz et al. [6, 64], Gibson et al. [65] ou Feih et al. [21, 23] qui ont une approche innovante sur les aspects mécaniques de la dégradation mais qui reprennent largement les modèles de Henderson et al. [7, 8] d'un point de vue thermo-chimique, n'ont pas été recensés dans ce tableau.

Les critères de classement du tableau 1.2 sont liés aux hypothèses principales des modèles de propriétés thermo-physiques et des lois de conservation :

- **Dimension** : une grande partie de ces modèles sont seulement en 1D et les modèles 2D ou 3D sont principalement des extensions de ceux-ci. La section 4.2.1 donne plus de détails à ce sujet.
- **Nombre de constituants représentés** (cf. section 2.2) : il permet de savoir si la phase gazeuse est représentée, si les fibres et la matrice sont séparés et si les espèces gazeuses sont indépendantes.
- **Équilibre thermique local** (cf. section 3.2) : il détermine si les bilans énergétiques sont globaux (tous les constituants) ou séparés (un bilan par constituant ou groupe de constituants).
- **Dépendances des propriétés thermiques** (cf. section 2.3) : les propriétés non dépendantes de la température ne sont pas valables sur une large plage de températures. La plupart des modèles font dépendre les propriétés de l'état de dégradation mais pas de la structure. Les propriétés dépendantes de la structure montrent des résultats plus satisfaisants au cours de la dégradation.
- **Flux thermique à l'interface flamme/paroi** : la quasi-totalité des modèles considèrent un flux thermique constant et uniforme. Seuls quelques modèles recensés utilisent un flux corrélé de flamme ou proposent un couplage entre la dégradation d'un composite et une flamme simulée.
- **Effets de l'eau** : ses effets semblent importants lorsque le matériau est soumis à des flux importants. Malheureusement, seuls quelques modèles prennent en compte ce phénomène.
- **Réactions chimiques** (cf. section 3.4) : le choix du nombre et du type de réactions chimiques est fixé par le composite étudié et son application.

1. i doit être un réactif dans les réactions considérées

- **Transport des gaz de décomposition** (cf. section 3.3) : seuls les modèles bi-constituants ne prennent pas en compte le transport des gaz. La plupart des modèles considèrent un mélange de gaz, équivalent à la composition moyenne des gaz de décomposition. Quelques modèles ont une approche différente et considèrent les espèces gazeuses comme indépendantes.

Auteurs des modèles	Dimensions			Constituants				Équilibre thermique local		Propriétés thermiques fonctions de la			Flux thermique à l'interface			Effets de l'eau	Réactions chimiques			Transport des gaz de décomposition		
	1D	2D	3D		2	3	4	Multi	Avec	Sans	Température	Dégradation	Structure	Constant	Corré		Flamme simulée	Pyro. - Mono	Pyro. - Multi	Pyro. & Oxydation	Sans	Gaz équivalent
Henderson et al. 1985 [7]	✓	○	○	○	✓	○	○	○	✓	○	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	✓	○	○
Henderson et al. 1987 [8]	✓	○	○	○	○	✓	○	○	✓	○	✓	✓	○	✓	○	○	○	✓	○	○	○	✓
Florio et al. 1991 [30]	✓	○	○	○	○	✓	○	○	○	✓	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Mike et Vizzini 1991 [3]	○	○	✓	○	○	○	○	○	✓	○	✓	○	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Sullivan et Salomon 1992 [17]	✓	○	○	○	○	✓	○	○	✓	○	○	○	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Dimitrienko 1997 [34, 35]	✓	✓	○	○	○	○	✓	○	✓	○	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Dodds et al. 2000 [27]	✓	○	○	○	✓	○	○	○	✓	○	○	○	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Puiron 2004 [63]	✓	○	○	○	○	○	○	✓	○	✓	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Luo et Desjardin 2007 [31]	○	✓	○	○	○	○	✓	○	○	✓	○	✓	○	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○
Galgano et al. 2009 [43]	✓	○	○	○	○	○	○	✓	✓	○	✓	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○
Lautenberger et al. 2009 [47]	✓	○	○	○	○	○	○	✓	✓	✓	✓	✓	○	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○
La Delfa et al. 2009 [66]	○	○	✓	○	○	○	○	○	✓	○	✓	○	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Zhang et al. 2009 [67]	○	○	✓	○	○	✓	○	○	✓	○	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Mazzaracchio et al. 2010 [56]	✓	○	○	○	✓	○	○	○	✓	○	○	✓	○	○	✓	○	○	○	○	○	○	○
Luo et al. 2012 [40]	○	○	✓	○	○	○	✓	○	○	✓	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○
Mc Gurn et al. 2012 [48]	✓	○	○	○	○	○	○	✓	✓	○	✓	✓	○	✓	○	○	○	○	○	○	○	○

TAB. I.2 – TABLEAU RÉCAPITULATIF DES PRINCIPAUX MODÈLES DE DÉGRADATION (✓ APPLICABLE AU MODÈLE, ○ INAPPLICABLE AU MODÈLE)

4 État de l'art des modèles actuels

Cette section permet de développer les possibilités et les lacunes des modèles actuels. Quelques modèles vus précédemment ont été pris en exemple dans la section 4.1, montrant ainsi les principaux apports de ceux-ci. La section 4.2 détaille les limites de l'état de l'art, ce qui permet de comprendre comment s'inscrit ce travail de thèse dans le contexte actuel.

4.1 Cas d'applications actuels

4.1.1 Henderson et al. 1985 [7]

Il a été vu dans les sections précédentes que le modèle de Henderson et al. 1985 [7] fait référence parmi les modèles de dégradation thermique des composites. Il fait l'hypothèse d'un matériau bi-constituant (vierge + *char*) où la phase gazeuse est négligée. Cette approximation sous-entend que les équations de conservation sont biaisées, puisque le terme de débit de gaz apparaît sans que la variation de quantité de gaz soit considérée (cf. équation I.45). Enfin, tous les phénomènes mécaniques sont négligés et les différents constituants sont supposés être en équilibre thermique localement.

Henderson et al. ont cherché à valider leur modèle par une expérience de dégradation de composite. Un échantillon cylindrique de composite H41N (fibres de verre / vinylester), de 3cm de hauteur et 1cm de diamètre, est soumis à un flux thermique constant de 279.7 kW/m^2 . Cet échantillon est isolé sur toutes ses parois sauf la base qui est soumise au flux pendant 800 secondes. L'ensemble de cet appareillage est maintenu en atmosphère inerte (argon) et des thermocouples sont placés à différentes profondeurs dans le matériau (0.1cm, 0.5cm, 1.0cm et 2.9cm).

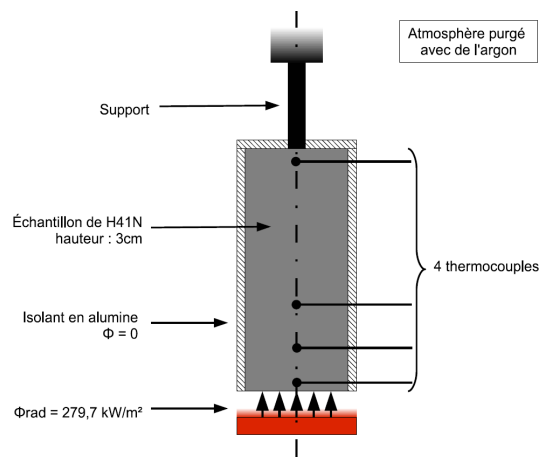


FIG. I.20 – SCHÉMA DE L'EXPÉRIENCE DE HENDERSON

La figure I.21 montre l'évolution de la température au cours du temps aux différentes profondeurs citées. Le tableau I.3 résume les paramètres utilisés par Henderson pour simuler la dégradation du H41N. Le modèle proposé par Henderson en 1985 permet de représenter l'évolution de la température du matériau de façon satisfaisante. Néanmoins, le fait de négliger les gaz de pyrolyse dans ce modèle implique que le débit de gaz est imposé pour certaines conditions limites (par exemple $\dot{m}'_g = 0$ en $x = L$, L étant la position de la face non-exposée au flux thermique). Cette hypothèse est particulièrement limitante si l'on souhaite étudier l'évacuation des gaz de pyrolyse. De plus, ce modèle n'a pas été comparé à des valeurs expérimentales de perte de masse ou de niveau de dégradation, ce qui est insuffisant pour valider l'évolution de ces variables.

Paramètres du modèle Henderson 1985					
ρ_v	$[\text{kg/m}^3]$	1810	C_{Pg}	$[\text{J/kg/K}]$	9630
ρ_c	$[\text{kg/m}^3]$	1440	A	$[-]$	$1,98.10^{29}$ si $\rho/\rho_0 > 0,91$, $8,16.10^{16}$ sinon
k_v	$[\text{W/m/K}]$	$0,804 + 2,76.10^{-4}T$	n	$[-]$	$17,33$ si $\rho/\rho_0 > 0,91$, $6,3$ sinon
k_c	$[\text{W/m/K}]$	$0,955 + 8,42.10^{-4}T - 4,07.10^{-6}T^2 + 5,032.10^{-9}T^3$	E_A	$[-]$	$2,6.10^{16}$
C_{Pv}	$[\text{J/kg/K}]$	$1089 + 1,09T$	Q	$[\text{J/kg}]$	$234,0.10^3$
C_{Pc}	$[\text{J/kg/K}]$	$870 + 1,02T$	ε	$[-]$	0,9

TAB. I.3 – PARAMÈTRES DU MODÈLE DE HENDERSON 1985 (TEMPÉRATURES EN KELVIN)

4.1.2 Henderson et al. 1987 [8]

Par la suite, Henderson et al. proposent un second modèle tri-constituant (vierge + *char* + gaz) permettant de prendre en compte l'accumulation des gaz de pyrolyse. Cette étude reprend les hypothèses de 1985 avec quelques ajouts

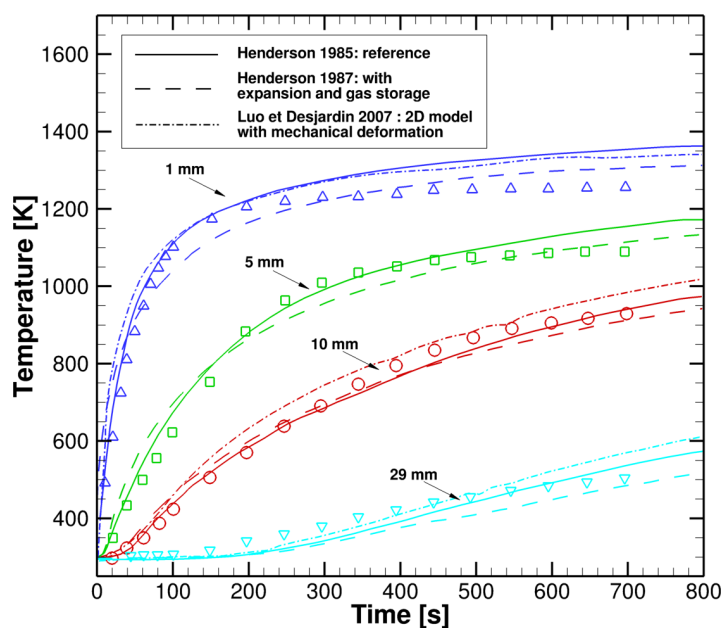


FIG. 1.21 – ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE AU COURS DU TEMPS À DIFFÉRENTES PROFONDEURS DU MATÉRIAU POUR LES MODÈLES HENDERSON 1985 [7], HENDERSON 1987 [8] ET LUO ET DESJARDIN 2007 [31]

majeurs. Les gaz de décomposition font partie intégrante des bilans de masse et d'énergie, et l'écoulement de ceux-ci est décrit par une loi de Darcy. Un effet mécanique de dilatation/contraction est ajouté et l'émissivité de surface évolue en fonction de la dégradation.

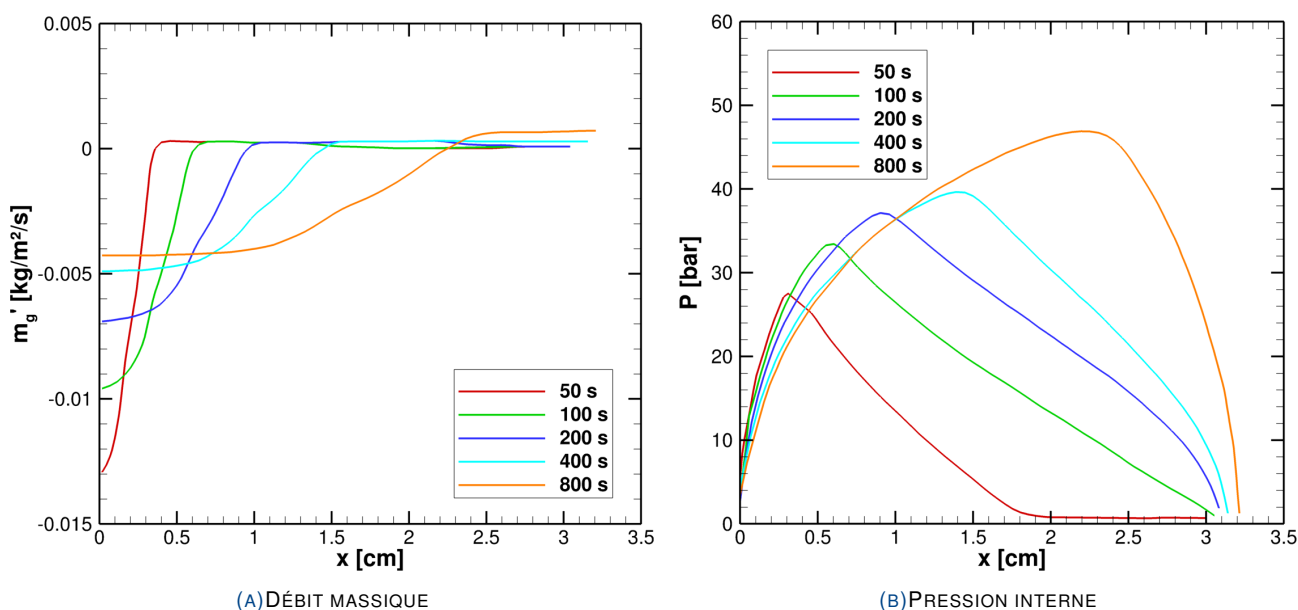


FIG. 1.22 – DÉBIT MASSIQUE SURFACIQUE DE GAZ DE DÉCOMPOSITION ET PRESSION INTERNE DU MODÈLE HENDERSON 1987 [8] À DIFFÉRENTS INSTANTS

Ce nouveau modèle a été appliqué dans le cas expérimental précédent, en reprenant de manière quasi-identique ces paramètres. La figure 1.22a montre l'évolution du débit de gaz de pyrolyse et la figure 1.22b représente la pression interne sur toute l'épaisseur du matériau à différents temps donnés. Le tableau 1.4 récapitule les différents paramètres utilisés pour simuler la dégradation du H41N.

Le débit de gaz de pyrolyse n'est plus imposé aux surfaces limites et l'effet de montée en pression dans le matériau se traduit par un échappement par les deux surfaces limites. Les débits de gaz sont les plus importants en début de décomposition car les réactions sont concentrées près de l'interface. La pression est imposée aux limites à la pression atmosphérique. Cette pression atteint son maximum au cours du temps là où est le front de pyrolyse. Les montées en pression sont très importantes et largement surestimées [30]. Cependant, l'évolution de la température dans le matériau ne donne pas des résultats plus satisfaisants qu'en 1985 et ne permet donc pas de juger la pertinence du bilan énergétique

de ce modèle (cf. Fig. I.21).

Paramètres du modèle Henderson 1987					
ρ_v	$[kg/m^3]$	1810	C_{Pg}	$[J/kg/K]$	$2386 + 1,051T$
ρ_c	$[kg/m^3]$	1440	A	$[-]$	$1,98.10^{29}$ si $\rho/\rho_0 > 0,91$, $8,16.10^{16}$ sinon
k_v	$[W/m/K]$	$0,804 + 2,76.10^{-4}T$	n	$[-]$	$17,33$ si $\rho/\rho_0 > 0,91$, $6,3$ sinon
k_c	$[W/m/K]$	$0,955 + 8,42.10^{-4}T - 4,07.10^{-6}T^2 + 5,032.10^{-9}T^3$	E_A	$[-]$	$2,6.10^{16}$
C_{Pv}	$[J/kg/K]$	$1089 + 1,09T$	Q	$[J/kg]$	$234.0.10^3$
C_{Pc}	$[J/kg/K]$	$870 + 1,02T$	k_g	$[W/m/K]$	$2,99.10^{-2} + 1,40.10^{-4}T$
ϵ_{gv}	$[-]$	0,9	ϵ_{gc}	$[-]$	0,6
ϕ_v	$[-]$	0,113	ϕ_c	$[-]$	0,274
K_v	$[m^2]$	$2,60.10^{-18}$	K_c	$[m^2]$	$1,14.10^{-16}$

TAB. I.4 – PARAMÈTRES DU MODÈLE DE HENDERSON 1987 (TEMPÉRATURES EN KELVIN, PARAMÈTRES INCHANGÉS PAR RAPPORT À 1985 EN GRIS)

4.1.3 Florio et al. 1991 [30]

Le modèle de Henderson 1987 n'étant pas satisfaisant en pression, Florio et al. ont cherché à prendre en compte les effets du déséquilibre thermique local. L'hypothèse avancée est que même si les températures macroscopiques observées correspondent aux modèles, une faible variation de température au niveau microscopique peut changer radicalement la production de gaz de pyrolyse. Un coefficient d'échange convectif corrélé est utilisé entre la phase solide et la phase gazeuse. La figure I.23a montre l'évolution du débit de gaz et la figure I.23b celle de la pression interne.

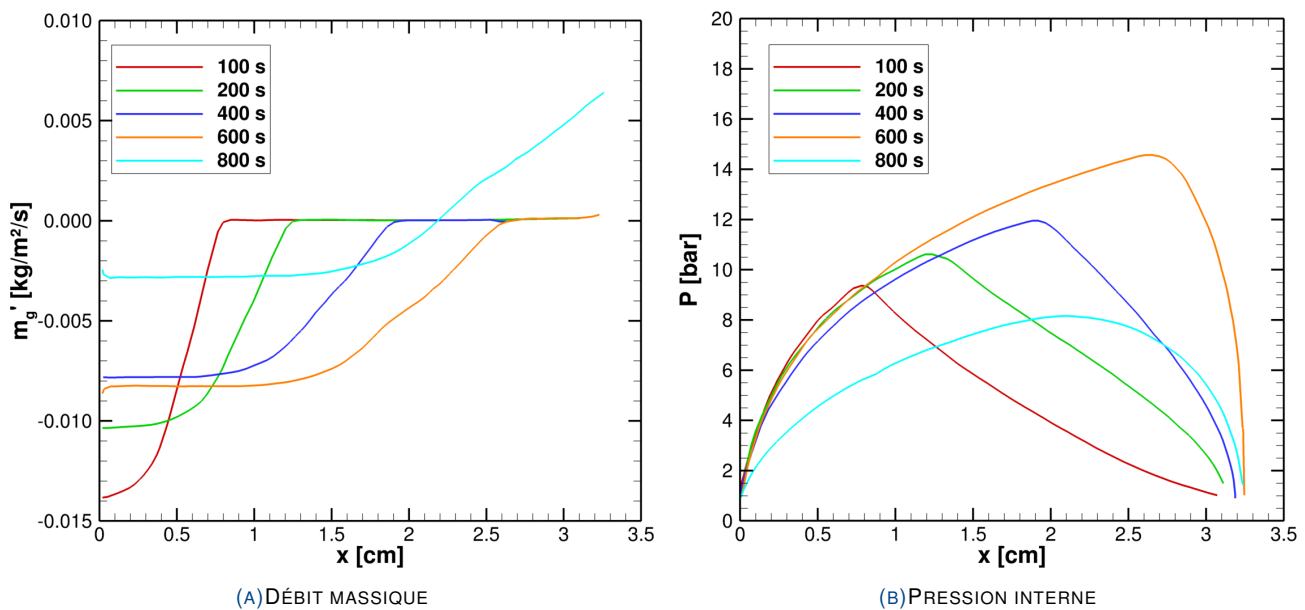


FIG. I.23 – DÉBIT MASSIQUE SURFACIQUE DE GAZ DE DÉCOMPOSITION ET PRESSION INTERNE DU MODÈLE FLORIO ET AL. 1991 [30] À DIFFÉRENTS INSTANTS

Les résultats de Florio et al. ont montré que les différences de température entre les phases sont faibles mais significatives. Le débit de gaz et la pression interne se trouvent alors grandement modifiés. La pression interne ne dépasse pas 15 bars alors qu'elle pouvait atteindre quasiment 50 bars avec le modèle de Henderson 1987. Le débit de gaz augmente fortement et le pic de pression diminue à 800 secondes, montrant ainsi que la dégradation a atteint la face arrière. Cependant, l'expérience de Henderson 1985 a été refaite à l'identique par Florio, avec mise en place de mesures de pression. La concordance des mesures et des prédictions sont assez discutables (cf. Fig. I.24) ; mais l'ordre de grandeur et l'allure des courbes de résultats sont encourageants.

4.1.4 Luo et Desjardin 2007 [31]

En 2007 Luo et Desjardin proposent une alternative aux modèles existants jusqu'alors en faisant apparaître les déformations subies par le composite. Le principal intérêt de ce modèle d'un point de vue thermique est qu'il prend en compte le travail des forces de pression dans la loi de conservation de l'énergie. Les phénomènes mécaniques n'ont pas d'effets directs sur la température ou la pression.

Les nouveaux termes du bilan énergétique (en équilibre thermique local) influencent peu les résultats en température mais changent les résultats en pression et en débits de gaz. La concordance des résultats en pression par rapport au modèle de Florio et al. 1991 (cf. Fig. I.24) est discutable mais est tout à fait acceptable par rapport aux résultats en pression de Henderson et al. 1987. L'évolution de la température au cours de la dégradation est très similaire à Henderson 1985 [31]. La présence de certains termes dans les lois de conservation de l'énergie est donc primordiale, même si leur influence sur l'évolution de la température est négligeable (valable aussi pour Florio et al. 1991).

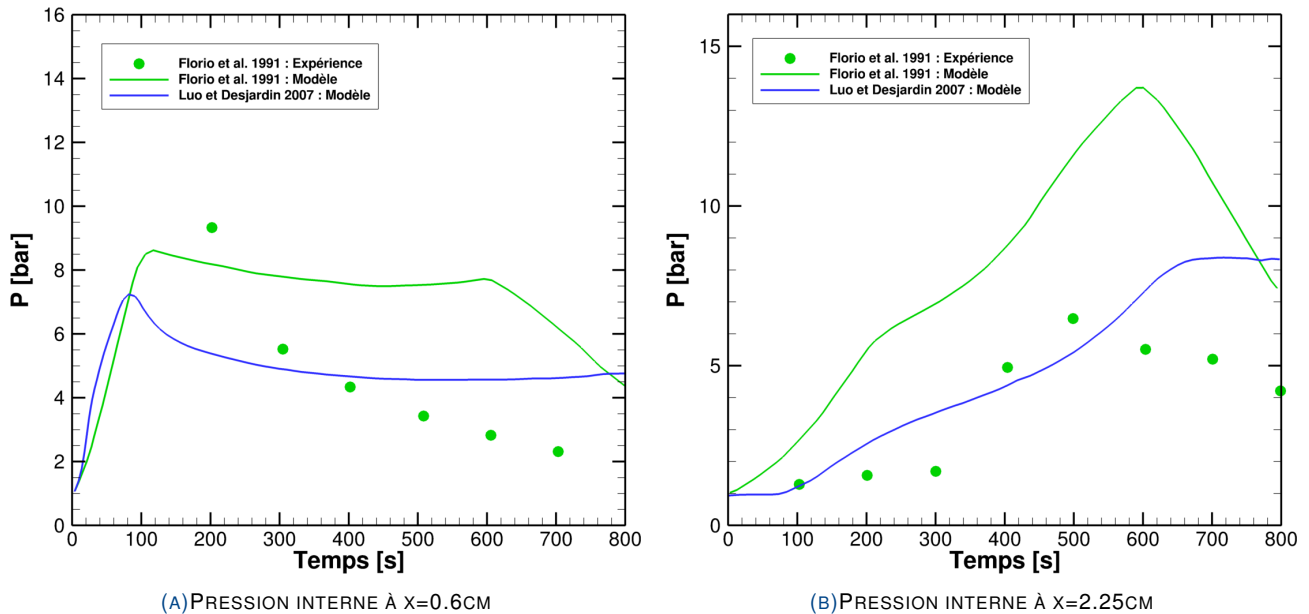


FIG. I.24 – ÉVOLUTIONS DE LA PRESSION INTERNE AU COURS DU TEMPS DU MODÈLE FLORIO ET AL. 1991 [30] ET LUO ET AL. 2007 [31]

4.2 Limitations

4.2.1 Extensions en 2D et 3D

Les différents modèles recensés dans cette étude bibliographique ont été établis en 1D, sur des géométries simples. Or les modèles 1D sont inaptes à résoudre des dégradations sur des géométries plus élaborées. De plus, l'étude d'une flamme est par nature tridimensionnelle et le couplage de celle-ci avec un matériau nécessite l'utilisation de modèles en 2D ou en 3D.

En 2000, Dimitrienko [32] avait développé un modèle 2D axisymétrique (chauffage laser avec flux gaussien) qui n'avait malheureusement pas été validé expérimentalement. Le modèle de Luo et Desjardin [31] est développé en 2D et des comparaisons expérimentales ont été effectuées par rapport aux mesures de Henderson et al. 1985 (1D) [7]. Des différences notables de résultats en température peuvent être remarquées par rapport aux résultats numériques de Henderson et al. (cf. Fig. I.21) notamment car la déformation mécanique dans le matériau n'est pas modélisée de façon similaire dans les deux cas.

La Delfa et al. [66] ont étendu le modèle d'Henderson 1985 en 3D, avec d'importantes simplifications : pas de termes de transport des gaz ni de chaleur de pyrolyse. Cette modélisation sous Fluent permet de prendre en compte l'évolution des propriétés thermo-physiques en fonction de la dégradation mais le logiciel cible possède trop de limitations techniques pour reprendre exactement le modèle d'Henderson 1985. Zhang et al. [67] ont étendu le modèle de Henderson 1987 en 3D en 2009 (sans prise en compte de flamme) et la comparaison des résultats de Zhang et al. et de Henderson 1987 sont cohérents. Le modèle le plus abouti aujourd'hui en 3D est sans doute celui de Luo et al. 2012 [40] grâce à une implémentation de sous-routines dans le logiciel Abaqus. Il reprend les modèles thermiques de Luo et Desjardin 2D [31] avec une prise en compte des ruptures corps-peau pour composites de type sandwich. Récemment, Lautenberger [68] a étendu le solveur de dégradation multi-constituants GPyro en 3D, suivant une résolution en différences finies sur maillages cartésiens.

Même si un certain nombre de modèles sont capables de traiter des géométries multidimensionnelles simples, il n'existe pas à ce jour de réelle validation expérimentale de ceux-ci. Cette lacune provient notamment du fait que la mise en œuvre expérimentale est lourde.

4.2.2 Interactions flamme / composite

Gpyro, le modèle numérique développé par Lautenberger et al. [47], est conçu pour être unidimensionnel. Il peut toutefois résoudre un problème en couplage faible avec FDS (Fire Dynamic Simulator). Luo et Desjardin [41] ont développé un couplage 2D sous Abaqus un couplage flamme-paroi non réactive, qui donne des résultats très encourageants (cf. Fig. 1.25). Cette étude a permis de mettre en évidence les variations importantes de flux net à l'interface flamme / composite, et ce même sans effet des gaz de décomposition sur l'écoulement.

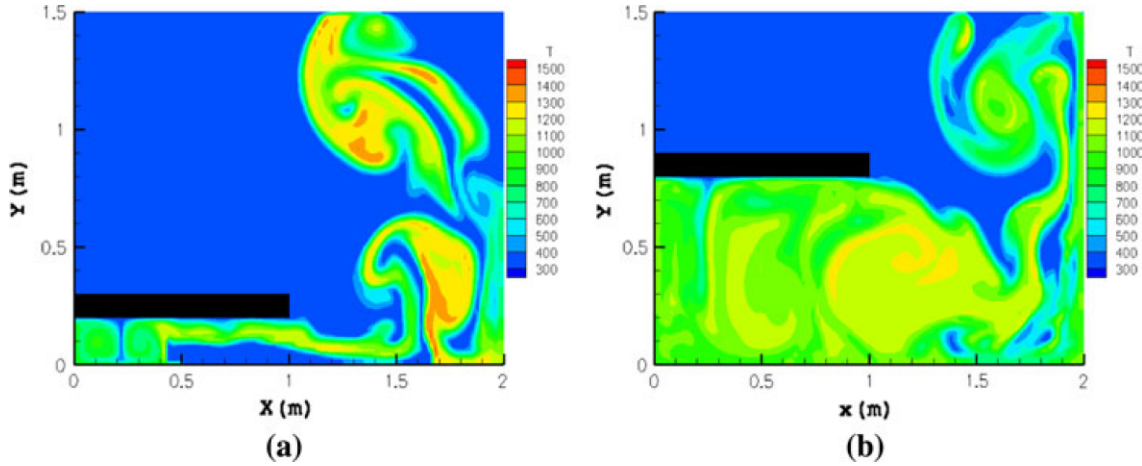


FIG. 1.25 – DISTRIBUTION DE TEMPÉRATURES DANS UNE ENCEINTE 2D SOUMISE À UN PANACHE DE GAZ CHAUDS (2500K) AVEC ÉCHANTILLON DE COMPOSITE FIXÉ À $Y=0.2\text{m}$ (A) OU $Y=0.8\text{m}$ (B) [41]

Certains auteurs, comme Galgano et al. [43] ou Mazzaracchio et al. [56], utilisent des corrélations de la littérature pour déterminer le flux thermique d'une flamme mais sans se préoccuper du flux de gaz potentiellement combustible à la paroi. À titre d'exemple, Galgano et al. [43] utilisent une corrélation de Churchill (valable pour un écoulement monophasique, en convection naturelle, et avec $10^{-5} < Ra < 10^{12}$) pour estimer le flux thermique reçu par le composite :

$$Nu = \left[0.825 + \frac{0.387Ra^{1/6}}{\left(1 + \left(\frac{0.492}{Pr} \right)^{9/16} \right)^{8/27}} \right]^2 \quad (1.56)$$

avec Nu le nombre de Nusselt, Ra le nombre de Rayleigh et Pr le nombre de Prandtl.

Ce manque de modèles de couplage flamme-paroi réactive (c'est-à-dire avec prise en compte des gaz de pyrolyse dans la combustion externe) est très limitant, sachant que le taux de dégagement de chaleur² aux parois évolue beaucoup lorsqu'un matériau est soumis à une flamme, ce qui interagit sur la flamme elle-même.

2. ou HRR pour Heat Release Rate

Bilan bibliographique

Les matériaux composites à matrices organiques ont une structure interne complexe. Bien que cette étude se limite aux composites aéronautiques stratifiés, les modèles de dégradation de composites généraux restent applicables sous certaines conditions. Les différents travaux expérimentaux de la littérature montrent qu'un grand nombre de phénomènes physiques interviennent lorsqu'un flux thermique important vient impacter ce type de matériau. Tous ces phénomènes interagissent entre eux et restent encore mal maîtrisés. Leur prise en compte dans les modèles est souvent fortement simplifiée.

Plusieurs modèles de dégradation thermique ont été développés depuis les années 1980 et la plupart ont apporté un bénéfice non négligeable aux connaissances scientifiques. Des modèles plus récents permettent de considérer un plus grand nombre de phénomènes mais rencontrent des difficultés de caractérisation. En effet, le nombre de paramètres augmente avec la complexité du modèle en question et ceux-ci doivent être caractérisés pour chaque type de composite.

Les modèles de dégradation thermique doivent pouvoir être validés par des mesures expérimentales mais très peu d'expériences de ce type ont été mises en place. Des validations expérimentales plus poussées permettraient de mieux quantifier les interactions de phénomènes, et donc d'améliorer les modèles. De plus, les modèles de dégradation sont souvent établis en 1D mais rarement en 2D ou en 3D. Cette lacune limite les études à des cas simples, généralement difficiles à reproduire. Enfin, les interactions des flammes sur une structure composite sont rarement considérées et malheureusement les cas réels sont majoritairement dépendants de ce couplage.

Un modèle de dégradation thermo-chimique des composites à matrice organique

SOMMAIRE

1	Formulation multi-constituants du problème	51
2	Réactions de dégradation	54
3	Équations de conservation massique	56
4	Équations de conservation énergétique	58

L'échelle macroscopique de dimension caractéristique L correspond à celle du matériau final dans son environnement et l'échelle microscopique de dimension caractéristique d représente celle de la microstructure du matériau (dimension des pores et des fibres). Dans ce chapitre, nous établissons les équations constitutives à l'échelle mésoscopique l (échelle intermédiaire telle que $d \ll l \ll L$) permettant la résolution du problème de dégradation des matériaux composites aéronautiques soumis à d'importants flux thermiques. Les équations de conservation à l'échelle microscopique sont étendues sur un volume élémentaire V représentatif de l'échelle mésoscopique. Différents outils issus des théories de l'homogénéisation (voir [69] pour une introduction détaillée) sont utilisés pour permettre ce passage d'échelle.

1 Formulation multi-constituants du problème

1.1 Introduction à la prise de moyenne volumique

Dans un volume élémentaire V de dimension caractéristique l (échelle mésoscopique), on décrit les opérations caractéristiques de la prise de moyenne volumique. Ce volume élémentaire est constitué de deux phases continues α et β comme le schématise la figure II.1. On définit les fractions volumiques des phases α et β par :

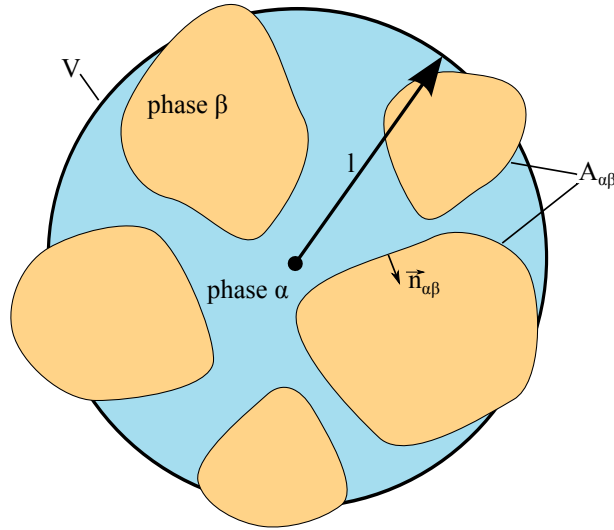
$$\varphi_\alpha = \frac{V_\alpha}{V} \quad \text{et} \quad \varphi_\beta = \frac{V_\beta}{V} \quad (\text{II.1})$$

liées par la relation :

$$\varphi_\alpha + \varphi_\beta = 1 \quad (\text{II.2})$$

Pour une fonction Ψ dans la phase α , la moyenne volumique de cette fonction est notée $\langle \Psi_\alpha \rangle$ et est définie par :

$$\langle \Psi_\alpha \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\alpha} \Psi_\alpha dV \quad (\text{II.3})$$

FIG. II.1 – SCHÉMATISATION D'UN VOLUME ÉLÉMENTAIRE V BI-PHASE

On définit également la moyenne intrinsèque à la phase α par :

$$\langle \Psi_\alpha \rangle^\alpha = \frac{1}{V_\alpha} \int_{V_\alpha} \Psi_\alpha dV \quad (II.4)$$

Ces deux moyennes sont reliées par la relation :

$$\langle \Psi_\alpha \rangle = \phi_\alpha \langle \Psi_\alpha \rangle^\alpha \quad (II.5)$$

L'apparition d'un opérateur de dérivation n'est pas triviale lors de la prise de moyenne volumique, puisque la moyenne des dérivées est dans la plupart des cas différente de la dérivée des moyennes. La dérivée particulaire de cet opérateur permet d'exprimer :

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_\alpha}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi_\alpha \rangle - \frac{1}{V} \int_{A_{\alpha\beta}} \Psi_\alpha \vec{W}_{\alpha\beta} \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad (II.6)$$

où $A_{\alpha\beta}$ est l'interface séparant les phases α et β dans V , $\vec{n}_{\alpha\beta}$ le vecteur normal à l'interface $A_{\alpha\beta}$ orienté de α vers β et $\vec{W}_{\alpha\beta}$ la vitesse de déplacement de l'interface.

L'opérateur gradient (opérateur dérivé au sens large) est affecté de la manière suivante :

$$\langle \vec{\nabla} \Psi_\alpha \rangle = \vec{\nabla} \langle \Psi_\alpha \rangle + \frac{1}{V} \int_{A_{\alpha\beta}} \Psi_\alpha \vec{n}_{\alpha\beta} dA \quad (II.7)$$

Le terme intégral des deux équations précédentes exprime à l'échelle macroscopique les effets à l'interface entre deux phases dans le volume V .

Les notations de moyenne volumique seront par la suite allégées pour une meilleure compréhension du document. Dès que cela sera possible, le formalisme usuel de moyenne et moyenne intrinsèque sera transformé de la manière suivante :

$$\boxed{\langle \Psi_\alpha \rangle = \widetilde{\Psi}_\alpha} \quad (II.8)$$

$$\langle \Psi_\alpha \rangle^\alpha = \widehat{\Psi}_\alpha \quad (II.9)$$

1.2 Généralisation au cas multi-constituants

Dans le cadre de l'étude sur la dégradation des matériaux composites, nous cherchons à développer les formulations générales applicables à l'ensemble des matériaux composites. En effet, bien que le nombre de composants initiaux

d'un composite à matrice organique soit connu (fibres et matrice), les résidus et les gaz de décomposition peuvent être considérés de différentes manières. Le nombre total de constituants dépend alors de la finesse d'étude recherchée pour la décomposition d'un composite et de la capacité expérimentale de caractérisation de ce dernier.

Nous définissons un ensemble de constituants gazeux ou solides qui permettent de décrire le composite en décomposition. Les constituants solides sont par exemple les fibres vierges, la matrice vierge, la matrice carbonisée ou encore les fibres oxydées. Les constituants gazeux peuvent être des espèces gazeuses pures ou des mélanges équivalents d'espèces gazeuses (cf. Fig. II.2). Cette formulation est proche dans sa définition de celle développée par Lautenberger et al. [47] pour une généralisation de la dégradation thermo-chimique des matériaux pyrolysables. Parmi les I constituants considérés, il existe J constituants gazeux. De plus, on suppose l'existence de R réactions chimiques caractérisant la dégradation. Les indices utilisés par la suite sont :

Type	Indice	Nombre
Gaz + Solides	i	I
Gaz	j	J
Réactions	k	R

TAB. II.1 – INDICES DES CONSTITUANTS ET RÉACTIONS

Nous admettons un ensemble d'hypothèses qui définissent les limites de notre étude :

- Pas de dilatation / contraction
- Pas d'ablation
- Pas de délaminage ou tout autre endommagement mécanique
- Les gaz émis lors de la décomposition sont inertes.
- Le transport des composés liquides (huiles, goudrons) n'est pas considéré (comportement d'un solide)
- Toutes les phases considérées sont supposées continues.

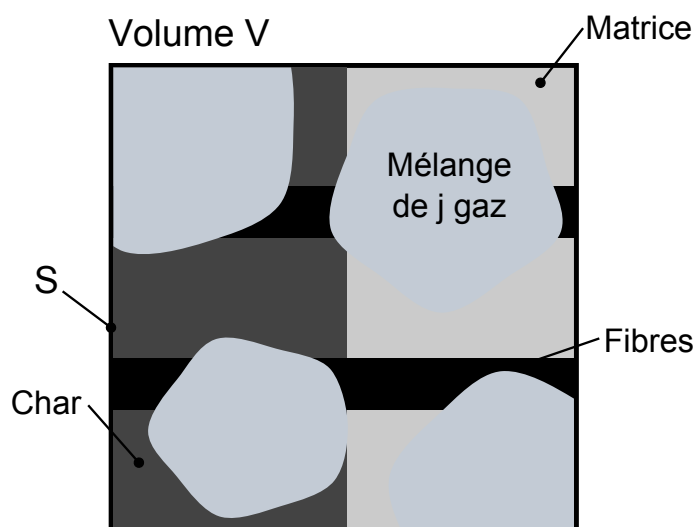


FIG. II.2 – SCHÉMATISATION D'UN VOLUME ÉLÉMENTAIRE V MULTI-CONSTITUANT

On définit la masse volumique absolue d'un constituant i , noté $\hat{\rho}_i$, comme le rapport entre sa masse et son volume propre dans le volume élémentaire V (moyenne intrinsèque) :

$$\hat{\rho}_i = \langle \rho_i \rangle^i = \frac{1}{V_i} \int_{V_i} \rho_i dV = \frac{m_i}{V_i} \quad (\text{II.10})$$

et la masse volumique relative comme le rapport entre la masse d'un constituant i et le volume élémentaire V :

$$\tilde{\rho}_i = \langle \rho_i \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_i} \rho_i dV = \frac{m_i}{V} \quad (\text{II.11})$$

La masse volumique moyenne $\tilde{\rho}$ est alors le rapport entre la masse de tous les constituants et le volume V :

$$\tilde{\rho} = \frac{1}{V} \int_V \rho_i dV = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^I \int_{V_i} \rho_i dV = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^I m_i \quad (\text{II.12})$$

On définit la fraction massique Y_i d'un constituant i comme le rapport entre sa masse volumique relative $\tilde{\rho}_i$ et la masse volumique moyenne $\tilde{\rho}$:

$$Y_i = \frac{\tilde{\rho}_i}{\tilde{\rho}} \quad (\text{II.13})$$

On peut exprimer la masse m_i d'un constituant dans un volume V comme :

$$m_i = \tilde{\rho} Y_i V \quad \text{ou encore} \quad m_i = \hat{\rho}_i \Phi_i V \quad (\text{II.14})$$

ou sous la forme de masse volumique relative de i :

$$\tilde{\rho}_i = \tilde{\rho} Y_i \quad \text{ou encore} \quad \tilde{\rho}_i = \hat{\rho}_i \Phi_i \quad (\text{II.15})$$

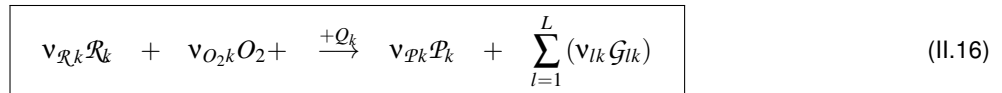
2 Réactions de dégradation

On considère un ensemble de R réactions de dégradation (pyrolyse ou oxydation) des constituants de la phase solide. On rappelle que selon les hypothèses avancées, seule la phase solide se dégrade et que les produits gazeux de réactions sont inertes.

On note ν les coefficients stœchiométriques **massiques** des différentes réactions. Les constituants intervenants dans la $k^{\text{ième}}$ réaction sur R sont :

- \mathcal{R}_k un seul réactif solide (obligatoire) : car on suppose que les réactions sont induites par dégradation thermique ou par oxydation avec O_2
- O_2 présent dans l'environnement local
- \mathcal{P}_k un seul produit solide (non-obligatoire)
- les \mathcal{G}_{lk} produits gazeux : gaz l sur L émis lors de la $k^{\text{ième}}$ réaction.

La réaction k s'écrit sous la forme :



On note Q_k la chaleur massique générée ou consommée lors de la réaction k en fonction de la quantité de \mathcal{R}_k consommée (en J/kg).

On introduit les taux de réactions (en $kg/m^3/s$) suivants pour la réaction k :

- $\dot{\omega}_{\mathcal{R}_k}$: taux de destruction du réactif \mathcal{R}_k dans k
- $\dot{\omega}_{O_2 k}$: taux de destruction de O_2 dans k
- $\dot{\omega}_{\mathcal{P}_k}$: taux de production de \mathcal{P} dans k
- $\dot{\omega}_{lk}$: taux de production de \mathcal{G}_l dans k

On introduit aussi la fonction α_k , degré d'avancement de la réaction k , qui a pour valeur :

$$\alpha_k = 1 - \frac{\tilde{\rho}_{\mathcal{R}_k}}{(\tilde{\rho}_{\mathcal{R}_k})_\Sigma} \quad (\text{II.17})$$

avec $\tilde{\rho}_{\mathcal{R}_k}$ la masse volumique relative de \mathcal{R}_k (où \mathcal{R}_k fait partie des $I - J$ constituants solides). Le terme de masse volumique ayant pour suffixe Σ correspond à la quantité totale de \mathcal{R}_k hypothétiquement généré, comme détaillé dans l'équation II.27.

La fonction α_k sert de variable d'état à l'ensemble des taux de la réaction k . Une loi d'Arrhenius sous sa forme classique est utilisée pour décrire la variation de α_k au cours du temps :

$$\boxed{\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} = f(O_2) (1 - \alpha_k)^{n_k} A_k \exp\left(\frac{-E_{A_k}}{r_g T}\right)} \quad (\text{II.18})$$

Pour chaque réaction k , il est nécessaire d'établir expérimentalement un jeu de paramètres (A_k, E_{A_k}, n_k) de la loi d'Arrhenius en question.

Le terme $f_k(O_2)$ correspond au facteur permettant de tenir compte de la concentration en O_2 sur l'avancement de la réaction :

$$f_k(O_2) = \begin{cases} 1 & \text{si } v_{O_2k} = 0 \\ \left(\frac{\widetilde{\rho}_{O_2}}{(\widetilde{\rho}_{O_2})_0}\right)^{n_{O_2k}} & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

avec n_{O_2k} l'ordre en O_2 de la réaction k et $(\widetilde{\rho}_{O_2})_0$ la masse volumique relative de O_2 dans un état de référence. L'influence du dioxygène sur une réaction qui ne fait pas intervenir ce gaz est bien évidemment nul.

Le taux de production $\dot{\omega}_{\mathcal{R}k}$ est lié à α_k par la relation :

$$\dot{\omega}_{\mathcal{R}k} = -(\widetilde{\rho}_{\mathcal{R}})_{\Sigma} \frac{\partial \alpha_k}{\partial t} \quad (\text{II.21})$$

Les bilans de conservations massiques des réactions permettent de lier les taux de destruction et de formation des autres espèces à $\dot{\omega}_{\mathcal{R}k}$:

$$\begin{cases} \dot{\omega}_{Pk} = -\frac{v_{Pk}}{v_{\mathcal{R}k}} \dot{\omega}_{\mathcal{R}k} & (\text{II.22}) \\ \dot{\omega}_{lk} = -\frac{v_{lk}}{v_{\mathcal{R}k}} \dot{\omega}_{\mathcal{R}k} & \text{pour tout gaz } l \text{ produit dans } k & (\text{II.23}) \\ \dot{\omega}_{O_2k} = +\frac{v_{O_2k}}{v_{\mathcal{R}k}} \dot{\omega}_{\mathcal{R}k} & (\text{II.24}) \end{cases}$$

Pour l'ensemble des k réactions, on a ainsi accès aux taux de production et de destruction de chaque constituant considéré. À partir de ces valeurs, on peut obtenir le taux de réaction (formation et destruction) global du constituant i :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^R \dot{\omega}_{ik} \quad (\text{II.25})$$

De la même manière, on peut obtenir le taux de formation global de la phase gazeuse (en tenant compte du dioxygène) par la relation :

$$\dot{\omega}_g = \sum_{k=1}^R \left[\left(\sum_{l=1}^L \dot{\omega}_{lk} \right) + \dot{\omega}_{O_2k} \right] \quad (\text{II.26})$$

La quantité relative totale de \mathcal{R} générée s'écrit :

$$(\widetilde{\rho}_{\mathcal{R}k})_{\Sigma} = (\widetilde{\rho}_{\mathcal{R}k})_0 + \int_0^t \dot{\omega}_{\mathcal{R}}(\tau) d\tau \quad (\text{II.27})$$

avec le terme indexée 0 correspondant à la quantité présente à l'état initial.

Il est aussi intéressant de connaître d'un point de vue énergétique le taux de chaleur global généré ou consommé par l'ensemble des réactions en cours. On note ce terme $\dot{Q}_{\mathcal{R}}$:

$$\dot{Q}_{\mathcal{R}} = \sum_{k=1}^R \dot{\omega}_{\mathcal{R}k} Q_k \quad (\text{II.28})$$

avec Q_k la chaleur massique de la réaction k par quantité de \mathcal{R}_k consommée.

3 Équations de conservation massique

Pour un constituant i , l'équation de conservation de masse sous forme locale s'écrit :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i \vec{V}_i) = 0 \quad (\text{II.29})$$

avec \vec{V}_i la vitesse de déplacement locale du constituant i . La prise de moyenne volumique de cette dernière équation en utilisant les équations II.6 et II.7 permet d'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_i \rangle + \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_i \rangle \langle \vec{V}_i \rangle) = \frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i \vec{W}_i \cdot \vec{n}_i dA - \frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i \vec{V}_i \cdot \vec{n}_i dA \quad (\text{II.30})$$

avec A_i l'interface du constituant i avec les autres constituants sur le volume élémentaire V et \vec{W}_i la vitesse absolue de déplacement de l'interface A_i . Nous négligeons aussi les fluctuations de \vec{V}_i à l'intérieur du volume élémentaire. On introduit \vec{U}_i la vitesse relative de déplacement de l'interface A_i telle que $\vec{U}_i = \vec{W}_i - \vec{V}_i$. Si le volume élémentaire représentatif est considéré comme indéformable, la vitesse relative \vec{U}_i correspond à la vitesse de déplacement locale due aux transformations entre constituants (réactions chimiques, changements de phase). La figure II.3 illustre une transformation quelconque faisant intervenir le constituant i , avec une régression de la surface A_i à la vitesse \vec{U}_i .

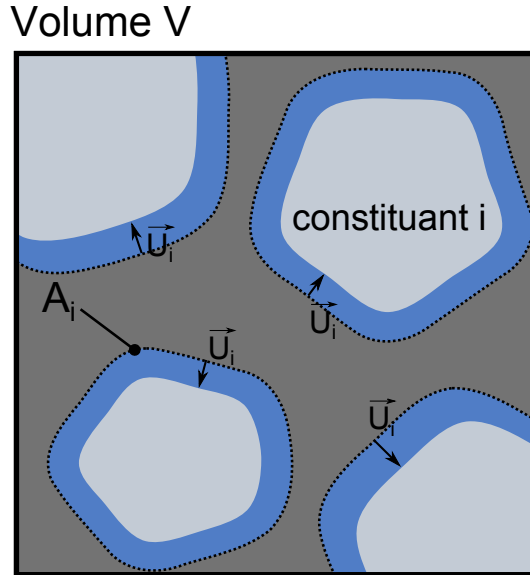


FIG. II.3 – SCHÉMATISATION DE LA RÉGRESSION D'UN CONSTITUANT i SOUS L'EFFET D'UNE TRANSFORMATION

L'écriture du bilan de masse du constituant i moyenné sur un volume élémentaire représentatif se réduit alors à :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho_i \rangle + \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_i \rangle \langle \vec{V}_i \rangle) = \frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i \vec{U}_i \cdot \vec{n}_i dA} \quad (\text{II.31})$$

3.1 Cas des solides

Pour les solides, nous admettons qu'il n'y a pas de transport de phase à l'extérieur des volumes élémentaires et que le solide est localement indéformable (ρ_i est constant si i est une phase solide). Pour chaque constituant solide i , l'équation de conservation de la masse est :

$$\frac{\partial \hat{\rho}_i \Phi_i}{\partial t} = \frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i \vec{U}_i \cdot \vec{n}_i dA \quad (\text{II.32})$$

en faisant apparaître la moyenne intrinsèque de la masse volumique de i défini par l'équation II.10.

Sachant que \vec{U}_i correspond à la vitesse de déplacement de l'interface du solide i , cette vitesse peut être assimilée à la vitesse de régression ou de progression de l'interface i qui se transforme en d'autres constituants. Le terme intégral de l'équation II.32 correspond au taux de production ou de dégradation total du constituant i sous l'effet de l'ensemble des réactions faisant intervenir ce constituant. Ce taux, noté $\dot{\omega}_i$, a été développé dans l'équation II.25. L'équation II.32 devient alors :

$$\boxed{\frac{\partial \hat{\rho}_i \Phi_i}{\partial t} = \dot{\omega}_i} \quad (\text{II.33})$$

3.2 Cas des gaz

À l'intérieur du mélange gazeux, on fait l'hypothèse que la vitesse moyenne apparente de la phase gazeuse suit la loi de Darcy. Cette vitesse apparente (ou vitesse de filtration) est notée \vec{v}_g et est donnée par la relation :

$$\vec{v}_g = -\frac{K_p}{\mu_g} \vec{\nabla} \hat{P}_g \quad (\text{II.34})$$

avec K_p la perméabilité du milieu (tenseur du second ordre), μ_g la viscosité du mélange gazeux et \hat{P}_g la pression dans la phase gazeuse, considérée comme moyenne intrinsèque ($\hat{P}_g = \langle P_g \rangle^g$).

La loi des gaz parfaits est utilisée pour évaluer la pression dans la phase gazeuse :

$$\hat{P}_g = \hat{\rho}_g \frac{r_g}{M_g} \hat{T}_g \quad (\text{II.35})$$

avec r_g la constante des gaz parfaits, M_g la masse molaire du mélange gazeux et \hat{T}_g la température moyenne des gaz.

La loi de Darcy est utilisée pour décrire le transport des gaz en milieux poreux, en régime stationnaire (ou quasi-stationnaire) et laminaire. Un critère de validité permettant de vérifier l'applicabilité de la loi de Darcy est $Re < 1$, ce qui a été vérifié dans l'encadré page 57. Whitaker [70] a montré que l'équation de Darcy pouvait être considérée comme le développement au premier ordre de l'équation de Stokes (bilan de quantité de mouvement pour les fluides rampants) homogénéisé sur un volume élémentaire représentatif.

La vitesse de déplacement de la phase gazeuse à l'échelle du pore peut être déduite de la vitesse de Darcy par la relation :

$$\langle \vec{V}_g \rangle = \frac{\vec{v}_g}{\Phi_g} \quad (\text{II.36})$$

L'étude des temps caractéristiques des phénomènes en jeu permet d'évaluer certains nombres adimensionnels. Les valeurs de référence sont données en annexe B. En milieu poreux, l'échelle d'observation de l'écoulement gazeux est l'échelle caractéristique des pores de taille d_p . Le nombre de Reynolds permet de définir le régime d'écoulement dans le milieu poreux suivant la relation suivante :

$$Re = \frac{\rho_g d_p \|\vec{v}_g\|}{\mu_g \Phi_g} = 3.8 \times 10^{-4} \ll 1 \quad (\text{II.37})$$

Sa valeur étant largement inférieure à 1, la loi de Darcy est applicable.

On fait l'hypothèse que la vitesse de déplacement de chaque constituant gazeux j est égale à la vitesse de la phase gazeuse ($\langle \vec{V}_j \rangle = \langle \vec{V}_g \rangle$). L'équation II.33 appliquée à un constituant gazeux j devient alors :

$$\frac{\partial \hat{\rho}_j \Phi_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\hat{\rho}_j \Phi_j \frac{\vec{v}_g}{\Phi_g} \right) = \frac{1}{V} \int_{A_j} \rho_j \Phi_j \vec{U}_i \cdot \vec{n}_j dA \quad (\text{II.38})$$

Le terme de droite de l'équation II.38 peut être assimilé au taux de production total de j . Cette équation prend alors la forme :

$$\frac{\partial \hat{\rho}_j \varphi_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \left(\hat{\rho}_j \varphi_j \frac{\vec{v}_g}{\varphi_g} \right) = \dot{\omega}_j \quad (\text{II.39})$$

4 Équations de conservation énergétique

4.1 Forme globale de la conservation énergétique

L'énergie interne volumique d'un constituant i , noté e_i , est définie uniquement suivant son énergie sensible par la relation :

$$e_i = \rho_i h_i \quad (\text{II.40})$$

On néglige dans cette approche les termes d'énergie cinétique et du travail mécanique dans la conservation de l'énergie. h_i est l'enthalpie sensible massique du constituant i , telle que :

$$h_i = \int_{T_0}^T C_P(\tau) d\tau \quad (\text{II.41})$$

avec T_0 une température de référence. Suivant cette définition, on ne considère que l'énergie sensible. L'énergie interne est conservative et le bilan énergétique local pour un constituant i s'écrit alors :

$$\frac{\partial \rho_i h_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_i h_i \vec{v}_i) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q}_i \quad (\text{II.42})$$

avec $\vec{\Phi}_i$ est le vecteur densité de flux thermique qui suit la loi de Fourier classique :

$$\vec{\Phi}_i = -k_i \vec{\nabla} T \quad (\text{II.43})$$

Le vecteur $\vec{\Phi}_i$ ne sera pas développé sous sa forme locale. L'opération de prise de moyenne volumique de l'équation II.29 permet d'écrire :

$$\frac{\partial \langle \rho_i h_i \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i h_i \vec{W}_i \cdot \vec{n}_i dA + \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_i h_i \rangle \langle \vec{V}_i \rangle) + \frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i h_i \vec{V}_i \cdot \vec{n}_i dA = -\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{\Phi}_i \rangle - \frac{1}{V} \int_{A_i} \vec{\Phi}_i \cdot \vec{n}_i dA \quad (\text{II.44})$$

avec A_i l'interface du constituant i avec les autres constituants sur le volume élémentaire V et \vec{W}_i la vitesse absolue de déplacement de l'interface A_i . Nous réintroduisons $\vec{U}_i = \vec{W}_i - \vec{V}_i$ et la quantité $\langle \rho_i h_i \rangle$ est réécrite suivant une forme équivalente : $\langle \rho_i h_i \rangle = \varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i$ avec \tilde{h}_i la moyenne intrinsèque de l'enthalpie sensible de i .

$$\frac{\partial \varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i \langle \vec{V}_i \rangle) = -\vec{\nabla} \cdot \langle \vec{\Phi}_i \rangle + \underbrace{\frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i h_i \vec{U}_i \cdot \vec{n}_i dA}_a - \underbrace{\frac{1}{V} \int_{A_i} \vec{\Phi}_i \cdot \vec{n}_i dA}_b \quad (\text{II.45})$$

Le terme a de l'équation II.45 représente le transport énergétique entre la phase i et l'ensemble des autres phases à l'intérieur du volume élémentaire représentatif V . Le terme b représente les échanges conductifs entre la phase i et l'ensemble des autres phases dans ce même volume.

L'hypothèse d'équilibre thermique local est posée et permet de considérer que toutes les températures moyennées locales \hat{T}_i sont égales, soit :

$$\hat{T}_i = \hat{T} \quad \text{quel que soit } i \quad (\text{II.46})$$

La justification de cette hypothèse repose sur la comparaison des temps caractéristiques de mise à l'équilibre thermique du milieu poreux d'échelle macroscopique L et des microstructures d'échelle caractéristique d . Cette justification a été apportée dans l'encadré page 59. De plus, les effets de non-équilibre thermique local ont été investigués par Puiroux et al. [63] pour la décomposition par pyrolyse d'un composite à fibres courtes et n'ont pas révélés de différences notables sur les champs étudiés.

Grâce aux valeurs de référence données en annexe B, il est possible d'évaluer le nombre de Péclet thermique correspondant au rapport entre le temps caractéristique de conduction thermique et le temps caractéristique d'advection suivant l'expression :

$$Pe_{th} = \frac{\rho_g C_{P_g} d_p \|\vec{v}_g\|}{\Phi_g k_g} = 5.4 \times 10^{-6} \ll 1 \quad (II.47)$$

Cette valeur du nombre de Péclet indique que les transferts par conduction sont majoritaires dans les transferts thermiques. Nous évaluons les temps caractéristiques conductifs à l'échelle microscopique et à l'échelle macroscopique donné par :

$$\tau_{conduction\ macro} = \frac{\rho_s C_{P_s} e_f^2}{k_{s\perp}} = 63.6s \quad (II.48)$$

$$\tau_{conduction\ micro\ solide} = \frac{\rho_s C_{P_s} d_p^2}{k_{s\perp}} = 2.5 \times 10^{-6}s \quad (II.49)$$

$$\tau_{conduction\ micro\ gaz} = \frac{\rho_g C_{P_g} d_p^2}{k_g} = 8.6 \times 10^{-8}s \quad (II.50)$$

Nous avons fait l'approximation grossière que la diffusivité macroscopique est équivalente à celle de la phase solide uniquement. Cette évaluation montre qu'il y a bien séparation des temps caractéristiques entre les échelles microscopiques et macroscopiques, et que l'hypothèse d'équilibre thermique local est justifié.

En sommant les bilans énergétiques pour chaque constituant i , nous obtenons l'équation de conservation de l'énergie suivante :

$$\boxed{\underbrace{\sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial \varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i}{\partial t} \right)}_a + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \sum_{i=1}^I \left(\varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i \langle \vec{V}_i \rangle \right)}_b = - \underbrace{\vec{\nabla} \cdot \sum_{i=1}^I \left(\langle \vec{\Phi}_i \rangle \right)}_c} \\ - \underbrace{\sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{V} \int_{A_i} \vec{\Phi}_i \cdot \vec{n}_i dA \right)}_d + \underbrace{\sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i h_i \vec{U}_i \cdot \vec{n}_i dA \right)}_e \quad (II.51)$$

4.2 Simplification de l'équation énergétique

Le premier terme a de l'équation II.51 peut être développé de la manière suivante grâce à la relation II.15 :

$$\sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial \varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^I \varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=1}^I \tilde{\rho} Y_i \tilde{h}_i \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\tilde{\rho} \sum_{i=1}^I Y_i \tilde{h}_i \right) \quad (II.52)$$

On fait apparaître ainsi l'enthalpie sensible équivalente de l'ensemble des phases :

$$\tilde{h} = \sum_{i=1}^I Y_i \tilde{h}_i \quad (II.53)$$

et le terme a de l'équation II.51 s'écrit :

$$\sum_{i=1}^I \left(\frac{\partial \varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\rho} \tilde{h}) \quad (\text{II.54})$$

Grâce à l'hypothèse d'équilibre thermique local, on peut écrire :

$$\tilde{h} = \sum_{i=1}^I Y_i \int_{\hat{T}_0}^{\hat{T}} C_{P_i}(\tau) d\tau \quad (\text{II.55})$$

$$\tilde{h} = \int_{\hat{T}_0}^{\hat{T}} \sum_{i=1}^I Y_i C_{P_i}(\tau) d\tau = \int_{\hat{T}_0}^{\hat{T}} C_P^*(\tau) d\tau \quad (\text{II.56})$$

On fait ainsi apparaître C_P^* la capacité calorifique massique apparente du matériau :

$$C_P^* = \sum_{i=1}^I Y_i C_{P_i} \quad (\text{II.57})$$

Dans le second terme b de l'équation II.51, les vitesses moyennes de chaque composant i sont nulles dans les constituants solides et égales à la moyenne de la vitesse de transport de la phase gazeuse pour les constituants gazeux. Ce terme peut être développé de la manière suivante :

$$\vec{\nabla} \cdot \sum_{i=1}^I \left(\varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i \langle \vec{V}_i \rangle \right) = \vec{\nabla} \cdot \sum_{j=1}^J \left(\varphi_j \hat{\rho}_j \tilde{h}_j \frac{1}{\varphi_g} \vec{v}_g' \right) \quad (\text{II.58})$$

L'équation II.15 permet d'écrire :

$$\varphi_j \hat{\rho}_j = Y_j \frac{\varphi_g \hat{\rho}_g}{Y_g} \quad (\text{II.59})$$

En combinant les équations II.58 et II.59, on peut écrire :

$$\sum_{i=1}^I \left(\varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i \langle \vec{V}_i \rangle \right) = \hat{\rho}_g \frac{1}{Y_g} \sum_{j=1}^J \left(Y_j \tilde{h}_j \right) \vec{v}_g' \quad (\text{II.60})$$

Le même raisonnement que dans la relation II.52, mais appliqué uniquement aux constituants gazeux, permet d'exprimer :

$$\sum_{j=1}^J Y_j \tilde{h}_j = Y_g \tilde{h}_g \quad (\text{II.61})$$

On en déduit l'expression du terme b de l'équation II.51 :

$$\vec{\nabla} \cdot \sum_{i=1}^I \left(\varphi_i \hat{\rho}_i \tilde{h}_i \langle \vec{V}_i \rangle \right) = \vec{\nabla} \cdot \left(\hat{\rho}_g \tilde{h}_g \vec{v}_g' \right) \quad (\text{II.62})$$

Le terme c de l'équation II.51 correspond aux échanges conductifs de l'ensemble des phases avec l'extérieur du volume élémentaire. Le développement de ce terme par les méthodes classiques de prise de moyenne volumique permet de montrer que l'on peut exprimer la somme de ces flux moyennés par :

$$\sum_{i=1}^I \left(\langle \vec{\Phi}_i \rangle \right) = -\underline{k}^* \vec{\nabla} \hat{T} \quad (\text{II.63})$$

avec \underline{k}^* le tenseur de conductivité apparente du milieu. Cette conductivité apparente ne dépend théoriquement que des conductivités et des fractions volumiques de chaque constituant i , et de la géométrie de la structure microscopique [71].

Le terme d de l'équation II.51 est l'expression de la somme des transferts conductifs à l'intérieur du volume élémentaire entre chaque constituant i et le reste des constituants. Si l'on se limite aux transferts conductifs à l'interface de deux constituants α et β quelconques, l'équilibre des flux interfaciaux permet d'écrire :

$$\begin{cases} T_\alpha = T_\beta \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} & \text{(II.64)} \\ \vec{\Phi}_\alpha \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} = -\vec{\Phi}_\beta \cdot \vec{n}_{\beta\alpha} \quad \text{sur } A_{\alpha\beta} & \text{(II.65)} \end{cases}$$

L'intégration de la somme de ces flux sur l'interface $A_{\alpha\beta}$ du volume élémentaire permet d'écrire :

$$\int_{A_{\alpha\beta}} \vec{\Phi}_\alpha \cdot \vec{n}_{\alpha\beta} dA + \int_{A_{\alpha\beta}} \vec{\Phi}_\beta \cdot \vec{n}_{\beta\alpha} dA = 0 \quad (\text{II.66})$$

Dans le terme d de l'équation II.51, on peut écrire la relation II.66 pour tous les constituants pris deux à deux. Il est alors possible d'écrire :

$$\sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{V} \int_{A_i} \vec{\Phi}_i \cdot \vec{n}_i dA \right) = 0 \quad (\text{II.67})$$

Le terme e de l'équation II.51 est l'expression des transferts d'enthalpie à l'intérieur du volume élémentaire à la vitesse relative de déplacement des phases \vec{U}_i .

Whitaker [69] a montré que pour une réaction hétérogène irréversible entre deux phases α et β , la variation d'enthalpie interne du volume élémentaire pouvait être reliée à une chaleur de réaction $Q_{\alpha\beta}$ par la relation :

$$\int_{A_{\alpha\beta}} (\rho_{\alpha} h_{\alpha} - \rho_{\beta} h_{\beta}) \overrightarrow{U_{\alpha\beta}} \cdot \overrightarrow{n_{\alpha\beta}} dA = \dot{\omega}_{\alpha} h_{c\alpha} + \dot{\omega}_{\beta} h_{c\beta} \quad (11.68)$$

avec $\dot{\omega}_\alpha$ et $\dot{\omega}_\beta$ les taux de productions ou de destruction de α et β . Le bilan de conservation massique à l'interface $A_{\alpha\beta}$ implique que $\dot{\omega}_\alpha = -\dot{\omega}_\beta$.

On introduit h_c l'enthalpie chimique (ou somme des enthalpies de formation) de chacune des phases. On remplace dans l'équation II.68 les enthalpies chimiques par la chaleur de réaction équivalente, telle que : $Q_{\alpha\beta} = h_{c\alpha} - h_{c\beta}$. On a donc :

$$\int_{A_{\alpha\beta}} (\rho_{\alpha} h_{\alpha} - \rho_{\beta} h_{\beta}) \overrightarrow{U_{\alpha\beta}} \cdot \overrightarrow{n_{\alpha\beta}} dA = \dot{\omega}_{\alpha} Q_{\alpha\beta} \quad (11.69)$$

$Q_{\alpha\beta}$ a une valeur mésoscopique correspondant à l'énergie consommée ou produite par quantité de α ayant réagi. Par analogie avec l'équation II.68, nous développons le terme e de l'équation II.51 en une somme d'enthalpies chimiques des R réactions :

$$\sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i h_i \vec{U}_i \cdot \vec{n}_i dA \right) = \sum_{i=1}^I \left(\sum_{k=1}^R \dot{\omega}_{ik} h_{c_{ik}} \right) = \sum_{k=1}^R \left(\sum_{i=1}^I \dot{\omega}_{ik} h_{c_{ik}} \right) \quad (\text{II.70})$$

On peut introduire pour chaque réaction k la chaleur de réaction équivalente Q_k tel que :

$$\sum_{i=1}^I \dot{\omega}_{ik} h_{c_{ik}} = \dot{\omega}_{Rk} Q_k \quad (\text{II.71})$$

avec $\dot{\omega}_{Rk}$ le débit massique consommé dans le volume élémentaire du réactif solide de la réaction k en suivant les hypothèses énoncées dans la section 2. La quantité Q_k correspond alors à l'énergie produite ou consommée par quantité de réactif solide. Suivant la relation II.28, on a alors :

$$\sum_{i=1}^I \left(\frac{1}{V} \int_{A_i} \rho_i h_i \vec{U}_i \cdot \vec{n}_i dA \right) = \dot{Q}_{\mathcal{R}} \quad (\text{II.72})$$

L'équation de conservation énergétique de l'ensemble des constituants II.51 peut être réduite grâce aux relations II.54, II.62, II.63, II.67 et II.72 à :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\rho} \tilde{h}) + \vec{\nabla} \cdot (\hat{\rho}_g \tilde{h}_g \vec{v}_g) = - \vec{\nabla} \cdot (-\underline{k}^* \vec{\nabla} \hat{T}) + \dot{Q}_{\mathcal{R}}} \quad (\text{II.73})$$

Bilan

Ce modèle de dégradation thermo-chimique permet de décrire les transferts de chaleur et de masse dans un matériau subissant des dégradations soit par pyrolyse, soit par oxydation. L'approche multi-constituants développée dans ce chapitre est très intéressante pour décrire un mécanisme de dégradation composé de multiples réactions, mais aussi pour définir des lois d'homogénéisation adaptées au matériau étudié (cf. chapitre IV - [Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21](#)). Sous couvert du respect des hypothèses énoncées, ce modèle peut être appliqué à de nombreux matériaux soumis à des réactions de dégradation ne remettant pas en cause l'existence d'une échelle mésoscopique.

Méthodes numériques pour la résolution du modèle thermo-chimique

SOMMAIRE

1	Introduction à la méthode des volumes finis	63
2	Variables du maillage	65
3	Interpolations et calculs des gradients	67
4	Passages vers les variables naturelles	71
5	Modification du système d'équations	74
6	Méthode d' <i>operator splitting</i>	75
7	Résolution de l'opérateur d'advection	77
8	Résolution de l'opérateur de diffusion-réaction	82
9	Spécificités des conditions aux limites	85
10	Généralités du solveur MoDeTheC	86
11	Comparaisons et validations numériques du solveur MoDeTheC	90

Le chapitre II - [Un modèle de dégradation thermo-chimique](#) a permis d'établir un système d'équations continues valable sur l'ensemble d'un domaine dit homogénéisé. À condition d'intégrer les modèles de propriétés apparentes du matériau ainsi que les conditions initiales et aux limites du domaine, le système modélisant la dégradation des composites sous flux thermiques est fermé. Le chapitre suivant va développer les techniques numériques adoptées pour la résolution de ce problème instationnaire, pour des géométries bidimensionnelles quelconques. Le solveur numérique MoDeTheC intègre l'ensemble des fonctionnalités détaillées ci-après.

Ce code a été intégralement développé durant ce travail de thèse et a servi d'outil principal pour les calculs présentés dans les chapitres suivants. Il est important de noter qu'aucun solveur numérique ne permettait, au moment du choix de développement de MoDeTheC, de traiter des géométries 2D ou 3D avec une description multi-constituants des matériaux composites en décomposition. Au moment de la rédaction de ce manuscrit, une version 3D du solveur Gpyro a été développée mais permet de traiter des maillages uniquement cartésiens. Bien qu'adapté seulement au 2D, un des points forts de MoDeTheC reste sa capacité à traiter des géométries complexes en maillages non-structurés généralisés (c'est-à-dire sans distinctions des types d'éléments).

1 Introduction à la méthode des volumes finis

La méthode des volumes finis est utilisée pour formuler numériquement des équations aux dérivées partielles. L'idée générale de cette méthode est d'intégrer la forme locale des équations du système sur un volume de contrôle V_c . On doit faire apparaître une égalité entre la variation temporelle d'une quantité conservée et l'ensemble des flux sur le volume de contrôle V_c .

La forme générale de l'équation de transport de la quantité u est :

$$\underbrace{\frac{\partial u}{\partial t}}_{\text{Variation temporelle}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (u \vec{V})}_{\text{Advection}} = \underbrace{-\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}(u)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{p(u)}_{\text{Terme source}} \quad (\text{III.1})$$

En intégrant cette équation sur un volume fermé V_c , on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_c} u dV + \int_{V_c} \vec{\nabla} \cdot (u \vec{V}) dV = - \int_{V_c} \vec{\nabla} \cdot \vec{Q}(u) dV + \int_{V_c} p(u) dV \quad (\text{III.2})$$

Le volume V_c est supposé fixe dans le temps, fermé par une surface extérieure A_c . Chaque élément de surface de A_c possède un vecteur normal \vec{n}_c dirigé vers l'extérieur du volume, comme l'illustre la figure III.1.

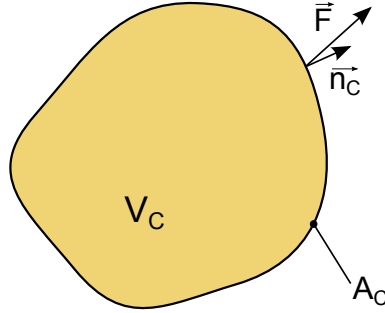


FIG. III.1 – VOLUME DE CONTRÔLE V_c

L'application du théorème de Gauss au terme advectif et diffusif permet de faire apparaître la somme des flux traversant la surface A_c :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_c} u dV + \int_{A_c} u \vec{V} \cdot \vec{n}_c dA = - \int_{A_c} \vec{Q}(u) \cdot \vec{n}_c dA + \int_{V_c} p(u) dV \quad (\text{III.3})$$

On note $\vec{F}(u)$ le flux total traversant chaque élément de surface, tel que $\vec{F}(u) = \vec{Q}(u) - u \vec{V}$. On a alors :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V_c} u dV = - \int_{A_c} \vec{F}(u) \cdot \vec{n}_c dA + \int_{V_c} p(u) dV \quad (\text{III.4})$$

Il est nécessaire de discrétiser cette équation sur un volume discret V_c formé de F faces. Chaque face, de normale extérieure \vec{n}_f , est traversée par le flux \vec{F}_f . La figure III.2 schématise ce volume discret V_c .

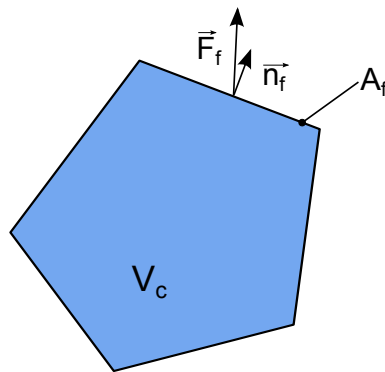


FIG. III.2 – VOLUME DE CONTRÔLE DISCRET V_c

L'équation III.4 devient :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t} (u_c V_c) = - \sum_{f=1}^F \vec{F}_f \cdot \vec{n}_f A_f + p_f V_f} \quad (\text{III.5})$$

avec u_c la valeur moyenne de u sur V_c (valeur prise au centre de gravité de V_c), \vec{F}_c le flux moyen d'une face (valeur prise au centre de gravité de A_c).

Les points clés permettant la résolution numérique d'un système d'équations par la méthode des volumes réside dans les choix d'approximations des flux discrets \vec{F}_c et de discrétisation temporelle. La méthode des volumes finis est par construction conservative et donc parfaitement adaptée pour la résolution d'équations de transport. Il est aussi possible grâce à cette méthode de traiter facilement n'importe quel type de maillage ; la formulation III.5 étant applicable à tout polyèdre (ou polygone en deux dimensions).

2 Variables du maillage

Le choix a été fait de proposer une formulation non-structurée généralisée en 2D plan ou axisymétrique. On introduit donc une direction d'invariance (ou un axe de symétrie dans le cas axisymétrique). Dans cette section, les calculs présentés sont valables dans le plan 2D (\vec{x}, \vec{y}).

Chaque cellule, que l'on indicera c , est vue comme une surface plane et chaque face, que l'on indicera f , est vue comme un segment. A priori, nous connaissons uniquement les positions des sommets d'indice s grâce à un fichier de maillage généré préalablement. Le tableau III.1 résume les notations géométriques introduites.

Type	Indice	Nombre	Position	Coordonnées
Sommet	s	S	P	(x_s, y_s)
Face	f	F	H	(x_f, y_f)
Cellule	c	C	G	(x_c, y_c)

TAB. III.1 – NOTATIONS GÉOMÉTRIQUES

2.1 Calcul des aires et des volumes

Chaque face est définie par deux sommets : P_1 et P_2 . La longueur du segment A_f reliant ces deux sommets est donnée par la relation :

$$A_f = \sqrt{(x_{s2} - x_{s1})^2 + (y_{s2} - y_{s1})^2} \quad (\text{III.6})$$

La longueur A_f représente l'aire de la face f dans le plan (\vec{x}, \vec{y}). La position du centre de gravité de la face f de coordonnées (x_f, y_f) correspond au milieu de P_1 et P_2 suivant la relation triviale :

$$\begin{cases} x_f = \frac{1}{2}(x_{s2} + x_{s1}) \\ y_f = \frac{1}{2}(y_{s2} + y_{s1}) \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

$$(\text{III.8})$$

Chaque cellule est définie par F faces (et $S = F$ sommets) formant une surface fermée. On fait l'hypothèse que cette surface est un polygone convexe (pas d'angle rentrant). Pour déterminer l'aire de cette surface, on calcule pour chaque face f l'aire du trapèze rectangle entre le segment A_f et l'axe \vec{y} , comme l'illustre la figure III.3.

Si $\overrightarrow{P_s P_{s+1}}$ est orienté dans le sens de \vec{Y} , l'aire du trapèze est comptée comme positive (trapèze bleu de la figure III.3), sinon l'aire du trapèze est comptée comme négative (trapèze rouge de la figure III.3). La somme des aires de ces trapèzes comptée comme ci-dessus permet d'accéder à l'aire du polygone V_c de la cellule c suivant la relation :

$$V_c = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^S (x_s y_{s+1} - x_{s+1} y_s) \quad (\text{III.9})$$

Le dernier sommet $s = S$ de la cellule doit correspondre au premier sommet $s = 1$ pour que la surface soit fermée. L'ordre des sommets doit décrire le contour extérieur du polygone. La relation III.9 est appelée formule de Shoelace.

Les relations suivantes permettent de déterminer la position du centre de gravité de la cellule c de coordonnées (x_c, y_c) :

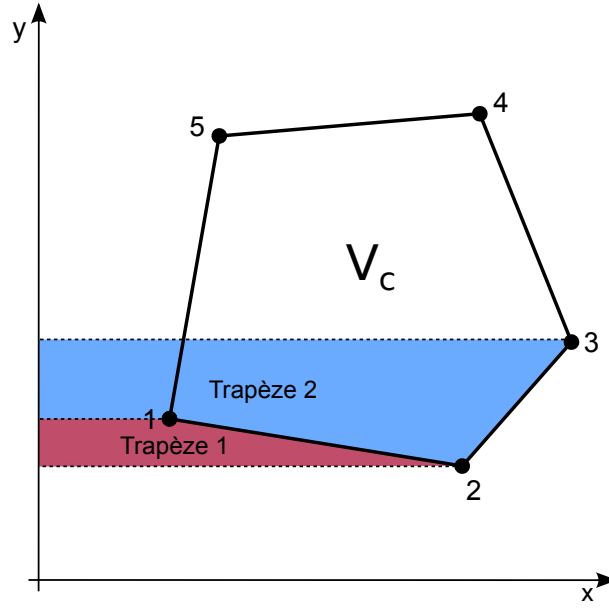


FIG. III.3 – MÉTHODE DE CALCUL D'UN POLYgone CONVEXE QUELCONQUE

$$\begin{cases} x_c = \frac{1}{6V_c} \sum_{s=1}^S (x_s + x_{s+1}) (x_s y_{s+1} - x_{s+1} y_s) \\ y_c = \frac{1}{6V_c} \sum_{s=1}^S (y_s + y_{s+1}) (x_s y_{s+1} - x_{s+1} y_s) \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{(III.10)} \\ \text{(III.11)} \end{matrix}$$

Les équations III.10 et III.11 donnant la position du centre de gravité des cellules ne sont pas équivalentes aux expressions du barycentre des sommets de la cellule c , bien qu'en pratique leurs valeurs soient très proches.

2.2 Passage au cas axisymétrique

Pour le cas 2D plan, nous avons défini le vecteur \vec{z} comme direction d'invariance et les relations établies dans la section précédente restent valables partout dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) . Pour le cas 2D axisymétrique, il est nécessaire de définir un axe de symétrie, fixé par deux points B et C , dans le plan (\vec{x}, \vec{y}) .

Pour permettre le passage du 2D plan au 2D axisymétrique, il est nécessaire de modifier les aires et volumes calculés précédemment en les intégrant autour de l'axe de symétrie. Ces valeurs sont alors fonction de la distance par rapport à l'axe suivant les relations suivantes :

$$\begin{cases} A_{f \text{ axi}} = 2\pi d(H_f, \vec{BC}) A_f \end{cases} \quad \text{(III.12)}$$

$$\begin{cases} V_{c \text{ axi}} = 2\pi d(G_c, \vec{BC}) V_c \end{cases} \quad \text{(III.13)}$$

où $d(G_c, \vec{BC})$ est la distance entre le centre de gravité de la cellule c et l'axe de symétrie.

Cette modification des aires et des volumes dans un espace 2D axisymétrique permet que le calcul des opérateurs divergents et laplacien reste inchangé par rapport aux cas 2D plan.

2.3 Calcul des vecteurs normaux

Chaque face interne f est intersectée par deux cellules $c1$ et $c2$ (de centre de gravité G_1 et G_2). Nous définissons le vecteur \vec{n}_f comme vecteur directeur de la face f , orienté dans le sens de $\vec{G_1 G_2}$ comme l'illustre la figure III.4. Chaque

face limite est traitée de manière identique, mais intersectée par une seule cellule $c1$ et dont le vecteur directeur est orienté dans le sens de $\vec{G_1H}$.

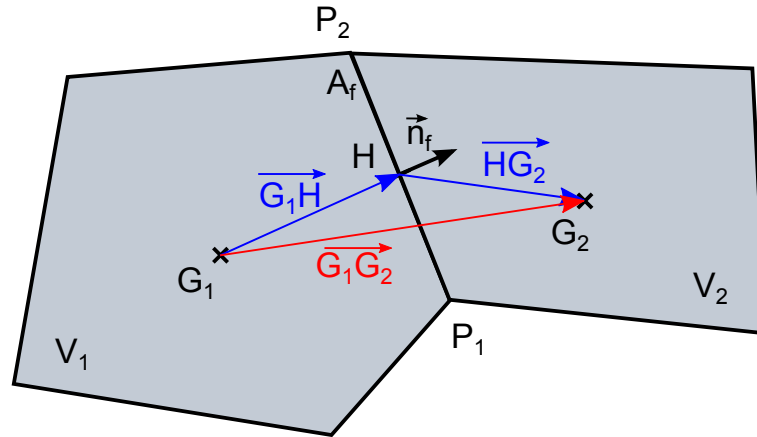


FIG. III.4 – SCHÉMATISATION DE L'INTERSECTION DE DEUX CELLULES NON-STRUCTURÉES

Le calcul de \vec{n}_f est donné par :

$$\vec{n}_f = \text{signe} \left(\overrightarrow{G_1G_2} \cdot \left(\overrightarrow{P_1P_2} \wedge \vec{Z} \right) \right) \frac{\overrightarrow{P_1P_2}}{\|\overrightarrow{P_1P_2}\|} \wedge \vec{Z} \quad (\text{III.14})$$

avec P_1 et P_2 les deux sommets de la face f .

L'équation III.14 impose que $\overrightarrow{P_1P_2}$ ne soit pas colinéaire à $\overrightarrow{G_1G_2}$. Cette condition est déjà assurée en choisissant des polygones convexes.

3 Interpolations et calculs des gradients

Dans cette section, on se propose d'exposer la méthode d'interpolation des moindres carrés. Cette méthode a été choisie pour le calcul des interpolations et des gradients dans le solveur numérique pour sa précision d'ordre 2 même sur des maillages complexes.

Soit un champ u déterminé aux points M_1, M_2, \dots, M_n dont la valeur en ces points vaut u_1, u_2, \dots, u_n . On cherche à interpoler ce champ au point M_i par la valeur u_i^* et à évaluer son gradient $\vec{\nabla} u_i^*$.

Une méthode de calcul classique des gradients est celle de Green-Gauss. Si M_i est placé au centre de gravité des points M_1, M_2, \dots, M_n , la valeur du gradient de u au point i vaut :

$$\vec{\nabla} u_i^* = \frac{1}{V} \sum_{k=1}^n u_k A_k \vec{n}_k \quad (\text{III.15})$$

avec A_k et \vec{n}_k les surfaces et vecteurs normaux des faces du polyèdre formé et dont les points M_k sont les centres des faces. La valeur V est le volume de ce polyèdre.

Cette méthode est souvent utilisée pour le calcul des gradients aux centres des cellules du fait de sa simplicité d'utilisation. Cependant, cette dernière ne peut être appliquée pour des ordres élevés et nécessite que son évaluation soit faite au centre de gravité des points M_1, M_2, \dots, M_n (ce qui est inapplicable pour les calculs aux faces ou aux sommets).

3.1 Méthode des moindres carrés

Afin de comprendre l'idée générale de cette méthode, on présente la figure III.5 qui est une interpolation linéaire du champ u en 1D. On cherche à minimiser les écarts, notés ε , entre les valeurs connues de u et les valeurs interpolées u^* . L'ensemble des écarts est minimisé en utilisant la méthode des moindres carrés, dont les variables de minimisation sont les coefficients d'interpolation linéaire (a, b) . Une fois que ces coefficients sont établis, il est facile de déterminer en un point M_i sa valeur interpolée u_i^* :

$$u_i^* = ax_i + b \quad (\text{III.16})$$

et sa dérivée par rapport à x :

$$\frac{\partial u_i^*}{\partial x} = a \quad (\text{III.17})$$

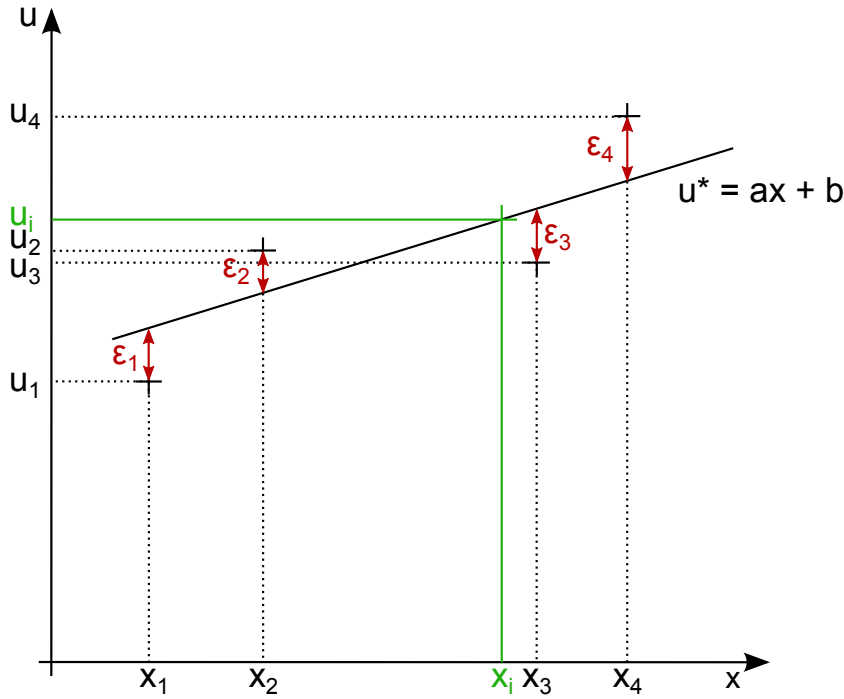


FIG. III.5 – REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DE LA MÉTHODE D'INTERPOLATION DES MOINDRES CARRÉS À UNE DIMENSION SPATIALE

Pour un domaine 2D, il est possible d'écrire le champ interpolé u^* en tout point de l'espace (\vec{x}, \vec{y}) par une relation linéaire du type :

$$u^* = ax + by + c \quad (\text{III.18})$$

Pour l'ensemble des points M_1, M_2, \dots, M_n , les valeurs de u doivent être le plus proche possible du champ interpolé u^* . On cherche donc à minimiser les écarts ($\varepsilon = u^* - u$) aux points où u est connu. On définit le système :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = ax_1 + by_1 + c - u_1 \\ \varepsilon_2 = ax_2 + by_2 + c - u_2 \\ \vdots = \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \\ \varepsilon_n = ax_n + by_n + c - u_n \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

En deux dimensions, ce système possède trois inconnues. Si l'on considère que tous les écarts ε sont égaux à zéro, ce système est déterminé pour trois équations indépendantes, donc trois points d'interpolation non-alignés. Si le nombre de points d'interpolations est supérieur à trois, le système est surdéterminé et les écarts ε ne seront plus égaux à zéro.

Nous allons traiter les équations III.19 comme un **système d'équations linéaires surdéterminé**. On trouve alors sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ x_n & y_n & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.20})$$

ou encore :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{M} \cdot \mathbf{X} - \mathbf{U} \quad (\text{III.21})$$

avec $\boldsymbol{\varepsilon}$ les résidus d'interpolations, \mathbf{X} les coefficients d'interpolation linéaire, \mathbf{U} les valeurs du champ interpolé, et \mathbf{M} la matrice interpolante dépendant uniquement des positions spatiales des points M_1, M_2, \dots, M_n .

\mathbf{M} est une matrice de taille $(n, 3)$ inversible seulement si le nombre de points est égal à trois. L'erreur d'interpolation sera alors nulle dans le système considéré.

L'application de la méthode des moindres carrés revient alors à minimiser la norme euclidienne des résidus $\|\boldsymbol{\varepsilon}\|$. Il est montré que, dans un système d'équations linéaires surdéterminés, cette norme $\|\boldsymbol{\varepsilon}\|$ est minimale si \mathbf{X} est solution du système des équations normales :

$$({}^t\mathbf{M}\mathbf{M}) \cdot \mathbf{X} = {}^t\mathbf{M} \cdot \mathbf{U} \quad (\text{III.22})$$

avec ${}^t\mathbf{M}$ la transposée de \mathbf{M} .

\mathbf{X} est alors appelé pseudo-solution du système. Cependant, nous n'allons pas chercher à inverser directement ${}^t\mathbf{M}\mathbf{M}$ mais à décomposer la matrice non-carrée \mathbf{M} par une factorisation QR :

$$\mathbf{M} = \mathbf{Q}\mathbf{R} \quad (\text{III.23})$$

avec :

- \mathbf{Q} une matrice orthogonale de taille (n, n)
- \mathbf{R} une matrice triangulaire supérieure de taille $(n, 3)$

Par cette décomposition, il est possible de résoudre III.22 sans chercher à inverser ${}^t\mathbf{M}\mathbf{M}$. Le système à résoudre est alors :

$$\mathbf{Q}\mathbf{R} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{U} \quad (\text{III.24})$$

La décomposition QR pour le calcul du pseudo-inverse de \mathbf{M} permet d'obtenir une solution du système moins sensible aux petits écarts dans les coefficients géométriques contenus dans cette matrice.

La méthode de Householder est utilisée pour effectuer la décomposition QR. L'obtention de la matrice \mathbf{Q} permet d'obtenir directement l'inverse de celle-ci grâce à ses propriétés d'orthogonalité :

$${}^t\mathbf{Q} = \mathbf{Q}^{-1} \quad (\text{III.25})$$

De plus, l'inversion de la matrice triangulaire supérieure \mathbf{R} est particulièrement simple par élimination de Gauss. On découvre alors le pseudo-inverse de \mathbf{M} , noté \mathbf{M}^{-1} et de taille $(3, n)$:

$$\boxed{\mathbf{M}^{-1} = \mathbf{R}^{-1} {}^t\mathbf{Q}} \quad (\text{III.26})$$

Il est important de remarquer que le pseudo-inverse \mathbf{M}^{-1} est dépendant uniquement des coordonnées géométriques des points M_1, M_2, \dots, M_n . Il est donc très utile de pouvoir calculer ces pseudo-inverses \mathbf{M}^{-1} , dites matrices d'interpolation, uniquement au début de la résolution numérique.

3.2 Application sur maillages non-structurés

Pour un champ u connu au centre de gravité des cellules, nous cherchons à évaluer ce champ aux sommets et aux centres des cellules du maillage. Il faut aussi déterminer le gradient de ce champ aux centres des faces, valeur essentielle en formulation volumes finis, pour déterminer les flux traversant ces faces.

Il faut donc définir une procédure de calcul où pour chaque sommet ou centre de face à interpoler, il existe au moins trois points non-alignés permettant de calculer la matrice d'interpolation \mathbf{M}^{-1} . Si en un point M_i , nous connaissons les valeurs du champ u aux plus proches voisins M_1, M_2, \dots, M_n ($n \geq 3$), il nous suffit de calculer la matrice d'interpolation \mathbf{M}^{-1} suivant la méthode décrite dans la section précédente. Le calcul des coefficients (a, b, c) est alors immédiat :

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.27})$$

La valeur interpolée u_i^* , ainsi que la valeur du gradient $\vec{\nabla} u_i^*$, se trouve alors directement en fonction des coordonnées du point M_i :

$$u_i^* = ax_i + by_i + c \quad (\text{III.28})$$

$$\vec{\nabla} u_i^* = \begin{bmatrix} \frac{\partial u_i^*}{\partial x} \\ \frac{\partial u_i^*}{\partial y} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad (\text{III.29})$$

S'il n'est pas possible de définir trois voisins non-alignés de M_i permettant d'appliquer la méthode d'interpolation des moindres carrés (ce qui est le cas aux sommets et faces limites par exemple) il faut passer à une méthode d'extrapolation. Si un seul voisin, noté M_1 , du point M_i est défini, la valeur extrapolée u_i^* vaut :

$$u_i^* = u_1 + \vec{\nabla} u_1 \cdot \overrightarrow{M_1 M_i} \quad (\text{III.30})$$

et le gradient extrapolé est égal au gradient au point M_1 :

$$\vec{\nabla} u_i^* = \vec{\nabla} u_1 \quad (\text{III.31})$$

Cependant, dans la plupart des cas de conditions aux limites, on se trouve dans la situation où deux plus proches voisins non-alignés ont été identifiés. Si M_1 et M_2 sont ces deux voisins, la valeur extrapolée u_i^* vaut :

$$u_i^* = \frac{1}{2} \left(u_1 + u_2 + \vec{\nabla} u_1 \cdot \overrightarrow{M_1 M_i} + \vec{\nabla} u_2 \cdot \overrightarrow{M_2 M_i} \right) \quad (\text{III.32})$$

et le gradient extrapolé est égal à la moyenne des gradients aux points M_1 et M_2 :

$$\vec{\nabla} u_i^* = \frac{1}{2} \left(\vec{\nabla} u_1 + \vec{\nabla} u_2 \right) \quad (\text{III.33})$$

La procédure ci-après a été utilisée pour déterminer l'ensemble des champs interpolés :

1. Calcul des gradients aux centres des cellules en fonction des cellules voisines.
2. Calcul des valeurs interpolées aux sommets internes du maillage en fonction des valeurs aux centres des cellules voisines
3. Calcul des valeurs extrapolées aux sommets limites du maillage en fonction des valeurs aux centres des deux cellules voisines (ou une seule si l'on se place dans certains coins)
4. Calcul des valeurs interpolées et des gradients aux faces en fonction des valeurs aux deux sommets voisins et aux deux centres des cellules adjacentes (une seule cellule dans le cas d'une face limite).

3.3 Traitement spécifique des cas 1D

Dans le cas particulier de maillages à une dimension, l'ensemble des points est aligné et il n'est plus possible d'appliquer la procédure d'interpolation telle que présentée dans le paragraphe précédent. Les géométries à une dimension sont traitées dans MoDeTheC comme une dégénération du cas 2D. L'ensemble des cellules est formé de rectangles dont les centres de gravités sont alignés, comme représenté en figure III.6.

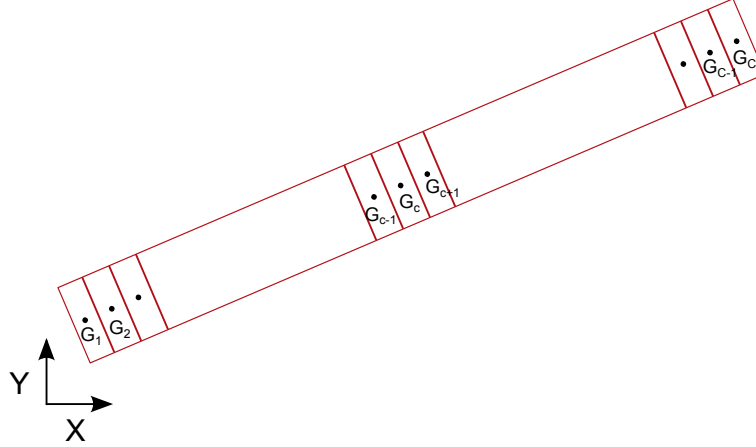


FIG. III.6 – TRAITEMENT DES CAS 1D DANS MODeTHEC

Pour les maillages 1D, seul le calcul des gradients aux cellules nécessite un traitement particulier. Une fois ceux-ci déterminés, la procédure générale développée dans la section 3.2 peut être reprise normalement (point 2 de la procédure page 70).

Le gradient au centre G_c d'une cellule interne est donné par la relation :

$$\vec{\nabla} u_c^* = \frac{1}{\|\vec{G_{c-1}G_{c+1}}\|} \left((u_{c+1} - u_c) \frac{\vec{G_c G_{c+1}}}{\|\vec{G_c G_{c+1}}\|} + (u_{c-1} - u_c) \frac{\vec{G_c G_{c-1}}}{\|\vec{G_c G_{c-1}}\|} \right) \quad (\text{III.34})$$

Si les distances $\|\vec{G_c G_{c-1}}\|$ et $\|\vec{G_c G_{c+1}}\|$ sont égales, on retrouve alors une dérivée centrée d'ordre 2. Pour les cellules limites de centre G_1 et G_C l'expression des gradients est évaluée à l'ordre 1 uniquement et dépend de l'unique cellule adjacente :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} u_1^* = (u_2 - u_1) \frac{\vec{G_1 G_2}}{\|\vec{G_1 G_2}\|^2} \\ \vec{\nabla} u_C^* = (u_{C-1} - u_C) \frac{\vec{G_C G_{C-1}}}{\|\vec{G_C G_{C-1}}\|^2} \end{array} \right. \quad (\text{III.35})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\nabla} u_1^* = (u_2 - u_1) \frac{\vec{G_1 G_2}}{\|\vec{G_1 G_2}\|^2} \\ \vec{\nabla} u_C^* = (u_{C-1} - u_C) \frac{\vec{G_C G_{C-1}}}{\|\vec{G_C G_{C-1}}\|^2} \end{array} \right. \quad (\text{III.36})$$

4 Passages vers les variables naturelles

La résolution du système d'équations nous amène à déterminer à chaque instant les quantités conservées de chaque cellule du domaine. Ces quantités sont, pour chaque cellule c , l'énergie interne E_c et les masses m_{ic} de chaque constituant (où i appartient à l'ensemble des I constituants). Les avancements de réaction α_k n'entrent pas dans la catégorie des quantités conservées mais il est cependant possible de les exprimer à partir des masses de réactifs.

À partir de ces quantités conservées, il faut définir les variables naturelles qui définissent l'état du système. Il doit être possible, uniquement grâce la connaissance de ces variables, d'exprimer toutes les propriétés et tous les flux nécessaires à l'intégration en temps et en espace du système. La figure III.7 illustre ces relations.

Il convient de préciser qu'il doit exister une équivalence entre les quantités conservées et les variables naturelles. On peut ainsi exprimer toutes les quantités conservées uniquement à partir des variables naturelles. Cependant, ces relations se font uniquement dans le sens des quantités conservées vers les variables naturelles au cours du calcul afin d'éviter de créer des problèmes de non-conservativité.

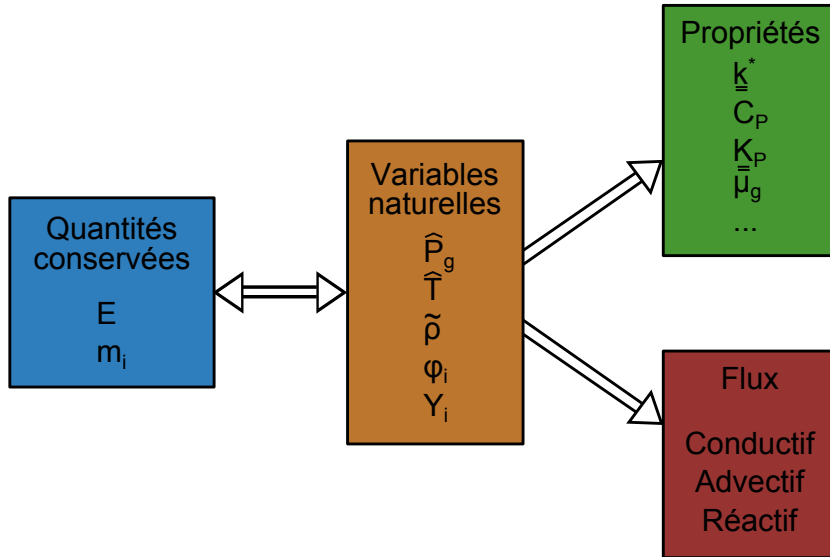


FIG. III.7 – RELATIONS ENTRE VARIABLES NATURELLES ET QUANTITÉS CONSERVÉES

4.1 À partir des masses internes

Avec la connaissance par cellule de l'ensemble des masses m_{ic} pour chaque constituant i de l'ensemble des I constituants, les relations élémentaires suivantes nous permettent de déterminer :

- la masse et la masse volumique de la cellule c

$$m_c = \sum_{i=1}^I m_{ic} \quad \text{et} \quad \tilde{\rho}_c = \frac{m_c}{V_c} \quad (\text{III.37})$$

- les fractions massiques

$$Y_{ic} = \frac{m_{ic}}{m_c} \quad (\text{III.38})$$

- les fractions volumiques des solides (avec les masses volumiques de ces derniers connues)

$$\phi_{ic} = \frac{m_{ic}}{V_c \rho_{ic}} \quad \text{où } i \text{ est solide uniquement} \quad (\text{III.39})$$

- les fractions volumiques des phases solides et gazeuses

$$\phi_{sc} = \sum_{i=1}^{I-J} \phi_{ic} \quad \text{où } i \text{ est solide uniquement et} \quad \phi_{gc} = 1 - \phi_{sc} \quad (\text{III.40})$$

- la masse volumique de la phase gazeuse

$$\rho_{gc} = \frac{Y_{gc} \tilde{\rho}_c}{\phi_{gc}} \quad (\text{III.41})$$

- puis celle de chaque constituant gazeux

$$\rho_{jc} = \rho_{gc} \frac{M_j}{M} \quad \text{où } j \text{ est gazeux uniquement} \quad (\text{III.42})$$

- et des fractions volumiques gazeuses

$$\phi_{jc} = \phi_{gc} \frac{M_j}{M} \quad \text{où } j \text{ est gazeux uniquement} \quad (\text{III.43})$$

- enfin la pression s'exprime suivant la loi des gaz parfaits

$$\hat{P}_g = \rho_{gc} \frac{r_g}{M_g} \hat{T}_c \quad (\text{III.44})$$

Cette méthodologie permet d'avoir une expression purement explicite du passage des masses des cellules vers les variables naturelles (hors température).

4.2 À partir des énergies internes

Il faut enfin calculer les champs de température \hat{T}_c à partir des énergies internes E_c liées par la relation :

$$E_c = V_c \tilde{\rho}_c \tilde{h}_c = V_c \tilde{\rho}_c \sum_{i=1}^M Y_{ic} \tilde{h}_{ic} \quad (\text{III.45})$$

où chaque h_{ic} est fonction de la température suivant :

$$h_{ic} = \int_{\hat{T}_0}^{\hat{T}_c} C_{P_i}(\tau) d\tau \quad (\text{III.46})$$

L'expression des C_{P_i} est donné, soit constante, soit par un polynôme fonction de la température. Dans le cas où C_{P_i} est constant, l'évaluation de h_{ic} est directe :

$$h_{ic} = C_{P_i} (\hat{T}_c - \hat{T}_0) \quad (\text{III.47})$$

Cependant, dans le cas où l'expression de C_{P_i} est un polynôme d'ordre n de la forme :

$$C_{P_i} = C_{P_{i0}} + C_{P_{i1}} \hat{T}_c + \dots + C_{P_{in}} \hat{T}_c^n \quad (\text{III.48})$$

l'évaluation de h_{ic} est alors :

$$h_{ic} = C_{P_{i0}} (\hat{T}_c - \hat{T}_0) + C_{P_{i1}} \frac{\hat{T}_c^2 - \hat{T}_0^2}{2} + \dots + C_{P_{in}} \frac{\hat{T}_c^{n+1} - \hat{T}_0^{n+1}}{n+1} \quad (\text{III.49})$$

L'expression polynomiale des h_{ic} permet d'accéder directement aux valeurs d'enthalpie sans passer par une intégration discrétisée de l'équation III.46. Il est possible de chercher les racines du polynôme décrivant E_c en fonction de la température pour déterminer le \hat{T}_c réel et positif annulant cette fonction.

La méthode adoptée cherche uniquement à annuler la fonction résidu $\varepsilon(\hat{T}_c)$ pour chaque cellule par une méthode de Newton-Raphson, telle que :

$$\varepsilon(\hat{T}_c) = E_c - V_c \tilde{\rho}_c \sum_{i=1}^M Y_{ic} \tilde{h}_{ic}(\hat{T}_c) \quad (\text{III.50})$$

La suite permettant de déterminer la valeur de \hat{T}_c annulant la fonction $\varepsilon(\hat{T}_c)$ est à l'itération n :

$$\hat{T}_c^{n+1} = \hat{T}_c^n - \left(\frac{d\varepsilon(\hat{T}_c^n)}{d\hat{T}_c^n} \right)^{-1} \varepsilon(\hat{T}_c^n) \quad (\text{III.51})$$

dont la dérivée de cette fonction par rapport à la température vaut :

$$\frac{d\varepsilon(\hat{T}_c^n)}{d\hat{T}_c^n} = -V_c \tilde{\rho}_c \sum_{i=1}^M Y_{ic} C_{P_i} \quad (\text{III.52})$$

La dérivée $\frac{d\varepsilon(\hat{T}_c^n)}{d\hat{T}_c^n}$ est approximative puisqu'elle ne tient pas compte des variations de masse volumique $\tilde{\rho}_c$. Malgré cela, on constate en pratique que la suite III.51 conserve des propriétés de convergence quadratique propres aux méthodes de Newton-Raphson.

5 Modification du système d'équations pour la résolution numérique

Pour rappel le système d'équations présenté dans le chapitre II - Un modèle de dégradation thermo-chimique comprend :

- 1 bilan de conservation de l'énergie interne

$$\frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\rho} h) + \vec{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_g \tilde{h}_g \vec{v}_g) = -\vec{\nabla} \cdot (-\underline{k}^* \vec{\nabla} \hat{T}) + \dot{Q}_{\mathcal{R}} \quad (\text{III.53})$$

- I bilans de masse

$$\begin{cases} \frac{\partial \hat{\rho}_j \varphi_j}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\hat{\rho}_j \varphi_j \vec{v}_g) = \dot{\omega}_j & \text{avec } j \text{ gazeux} \\ \frac{\partial \hat{\rho}_i \varphi_i}{\partial t} = \dot{\omega}_i & \text{avec } i \text{ solide} \end{cases} \quad (\text{III.54})$$

- R bilans d'avancement de réactions

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} = f(O_2) (1 - \alpha_k)^{n_k} A_k \exp\left(\frac{-E_{A_k}}{r_{GP} T}\right) \quad (\text{III.55})$$

Ce système est formé de $1 + I + R$ équations qu'il convient de résoudre au cours du temps. Cependant, suivant les hypothèses développées à la section 2 du chapitre II - Un modèle de dégradation thermo-chimique, il y a des liaisons directes entre les équations III.55 et les équations III.56. Par définition, le degré d'avancement de la réaction k est dépendant de la quantité de réactif solide \mathcal{R}_k :

$$\alpha_k = 1 - \frac{\tilde{\rho}_{\mathcal{R}_k}}{\tilde{\rho}_{\mathcal{R}_k 0}} = 1 - \frac{\hat{\rho}_{\mathcal{R}_k} \varphi_{\mathcal{R}_k}}{\hat{\rho}_{\mathcal{R}_k 0}} \quad (\text{III.57})$$

et de plus, le taux de destruction $\dot{\omega}_{\mathcal{R}_k}$ de ce réactif est dépendant de la dérivée temporelle de α_k :

$$\dot{\omega}_{\mathcal{R}_k} = -\tilde{\rho}_{\mathcal{R}_k 0} \frac{\partial \alpha_k}{\partial t} \quad (\text{III.58})$$

On peut aussi relier les taux de dégradation par réaction $\dot{\omega}_{\mathcal{R}_k}$ aux taux de dégradation par constituant $\dot{\omega}_i$, et par conséquent aux variations massiques du constituant i (c'est-à-dire $\frac{\partial \hat{\rho}_i \varphi_i}{\partial t}$) :

$$\dot{\omega}_i = \sum_{k=1}^R \dot{\omega}_{ik} \quad (\text{III.59})$$

En somme, il est possible de transformer les $1 + I + R$ équations du système à résoudre pour en réduire le nombre, et donc en simplifier la résolution :

- soit avec $1 + I$ équations en intégrant les équations d'avancement réactionnel dans les bilans de masse des constituants solides et gazeux
- soit avec $1 + J + R$ équations en cherchant à résoudre les équations d'avancement réactionnel sous leur forme simple (cf. équation III.56). Les taux de dégradation par constituant $\dot{\omega}_i$ sont directement déduits des avancements réactionnels α_k et intégrés dans les bilans de masse. Il reste alors à déterminer les termes de transport de masse pour les J constituants gazeux et donc à résoudre autant de bilans de conservation massiques. Cela implique de devoir résoudre le transport des constituants gazeux avec les valeurs $\dot{\omega}_j$ fixées par la résolution des avancements réactionnels.

La première méthode à $1 + I$ équations a été implémentée et testée dans MoDeTheC, mais a montré des problèmes récurrents de stabilité. Cela peut être expliqué par le fait que le problème soit mal posé suivant cette méthode. Prenons l'exemple d'un cas simple avec une réaction de dégradation, un réactif solide et un produit gazeux. Pour un avancement

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial}{\partial t}(u^n, u^*) = L_1(u^n, u^*) & \text{entre } t^n \text{ et } t^{n+1/2} \end{array} \right. \quad (\text{III.65})$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial}{\partial t}(u^*, u^{**}) = L_2(u^*, u^{**}) & \text{entre } t^n \text{ et } t^{n+1} \end{array} \right. \quad (\text{III.66})$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{\partial}{\partial t}(u^{**}, u^{n+1}) = L_1(u^{**}, u^{n+1}) & \text{entre } t^{n+1/2} \text{ et } t^{n+1} \end{array} \right. \quad (\text{III.67})$$

L'erreur introduite sera alors d'ordre 4. La figure III.9 schématise cet *operator-splitting* d'ordre 2.

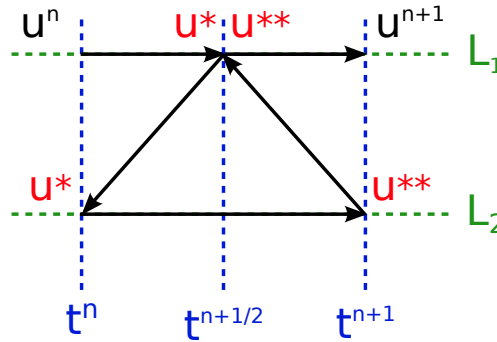


FIG. III.9 – OPÉRATEUR SPLITTING D'ORDRE 2 ENTRE t^n ET t^{n+1}

6.2 Application au problème de diffusion - réaction / advection

Le système d'équations explicité des équations III.53 à III.56 peut être résumé à des équations de transport générales comprenant des termes diffusifs, des termes advectifs et des termes réactifs (termes sources). Une méthode d'*operator-splitting* sera appliquée à ce système d'équations pour permettre sa résolution numérique.

Pour choisir les opérateurs à « splitter », il convient d'avoir une évaluation numérique de l'erreur commise par cette opération. L'estimation de cette erreur est donnée pour des opérateurs linéaires dans l'équation III.64. Pour le système d'équation considéré, il est nécessaire de linéariser ces opérateurs (diffusion, advection et réaction) pour permettre d'avoir une estimation de l'erreur de troncature commise.

Dans le cadre d'équations de diffusion-advection-réaction, c'est généralement l'opérateur de réaction qui est séparé des autres opérateurs. Cet operator-splitting amène une simplification de la résolution du système puisqu'on sépare les termes de flux des termes sources. On résout donc séparément les flux (advectifs et diffusifs) qui sont généralement linéaires ou quasi-linéaires des termes sources qui sont fortement non-linéaires, mais volumiques et donc indépendants des valeurs aux cellules voisines.

Puiroux et al. [63] ont effectué cette analyse en 1D d'un problème similaire et ont montré que l'erreur commise était minimale pour l'*operator-splitting* suivant :

- 1^{er} opérateur = **Diffusion - Réaction**
- 2^{ème} opérateur = **Advection**

Cet *operator-splitting* amène à une erreur de troncature très faible. Cela peut se comprendre de manière empirique par le fait que :

- les valeurs de flux advectifs dans le bilan énergétique sont faibles comparées aux autres termes
- les variations des taux de réaction sont indépendants des quantités de constituants gazeux
- les valeurs de flux advectifs dans les bilans massiques sont peu liées à la température

7.2 Intégration temporelle de l'advection

Pour la suite de cette section, nous allons exprimer les équations d'advection III.72 et III.73 sous une forme générale de conservation en introduisant q_{Ac} le vecteur des quantités advectées ($\widehat{\rho}_c \widetilde{h}_c V_c$ pour le bilan énergétique et $\widehat{\rho}_{jf} \frac{\varphi_{jf}}{\Phi_{gf}} V_c$ pour les bilans massiques) sous la forme :

$$\mathbf{q}_{Ac} = \begin{bmatrix} \widehat{\rho}_{1c} \varphi_{1c} V_c \\ \vdots \\ \widehat{\rho}_{jc} \varphi_{jc} V_c \\ \vdots \\ \widehat{\rho}_{Jc} \varphi_{Jc} V_c \\ \widehat{\rho}_c \widetilde{h}_c V_c \end{bmatrix} \quad (\text{III.76})$$

puis le vecteur de l'ensemble des inconnues du système advectif \mathbf{Q}_A sur le domaine formé de C cellules :

$$\mathbf{Q}_A = \begin{bmatrix} \mathbf{q}_{A1} \\ \vdots \\ \mathbf{q}_{Ac} \\ \vdots \\ \mathbf{q}_{AC} \end{bmatrix} \quad (\text{III.77})$$

De manière similaire, le flux advectif massique de la cellule c pour le constituant gazeux j est noté f_{Ajc} (terme de droite de l'équation III.73) et le flux advectif énergétique de la cellule c est noté f_{Aec} (terme de droite de l'équation III.72). Pour l'ensemble des J constituants gazeux, on définit le vecteur \mathbf{f}_{Ac} tel que :

$$\mathbf{f}_{Ac} = \begin{bmatrix} f_{A1c} \\ \vdots \\ f_{Ajc} \\ \vdots \\ f_{AJc} \\ f_{Aec} \end{bmatrix} \quad (\text{III.78})$$

et le vecteur \mathbf{F}_A de l'ensemble des flux advectifs des cellules du domaine :

$$\mathbf{F}_A = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{A1} \\ \vdots \\ \mathbf{f}_{Ac} \\ \vdots \\ \mathbf{f}_{AC} \end{bmatrix} \quad (\text{III.79})$$

Les équations d'advections prennent alors la forme générale suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Q}_A = \mathbf{F}_A \quad (\text{III.80})$$

Les méthodes d'intégration explicite d'Euler, puis theta-implicite, ont été intégrées dans le solveur MoDeTheC pour résoudre la partie advective du système d'équations.

7.2.1 Résolution explicite de l'advection

Une discrétisation explicite d'Euler entre les temps discrétisés t^n et t^{n+1} , séparés du pas de temps Δt , permet de transformer l'équation III.80 en :

$$\frac{1}{\Delta t} (\mathbf{Q}_A^{n+1} - \mathbf{Q}_A^n) = \mathbf{F}_A^n \quad (\text{III.81})$$

Cette dernière expression permet d'accéder directement à \mathbf{Q}_A^{n+1} à l'instant t^{n+1} . Cette discrétisation d'ordre 1 est soumise à un critère de stabilité comme présenté en annexe C où pour chaque cellule et chaque quantité conservée, on a :

$$CFL = \frac{|\vec{V}_c| \Delta t}{\Delta L} < 1 \quad (\text{III.82})$$

où $|\vec{V}_c|$ est la norme de la vitesse d'advection d'une des quantités conservées évaluée au centre de la cellule c , Δt le pas de temps et ΔL la dimension caractéristique de la cellule c .

Pour un maillage structuré 2D, la valeur de ΔL vaut :

$$\frac{1}{\Delta L} = \frac{1}{\Delta x} + \frac{1}{\Delta y} \quad (\text{III.83})$$

Dans le cas d'un maillage non-structuré, cette évaluation n'est pas directe. Nous allons prendre le cas d'étude d'un rectangle de dimension $\Delta x \times \Delta y$. Le volume V décrit par ce rectangle est naturellement égal à :

$$V = \Delta x \Delta y \quad (\text{III.84})$$

et l'aire extérieure A (le périmètre du rectangle dans le cas 2D) de cet élément vaut :

$$A = 2\Delta x + 2\Delta y \quad (\text{III.85})$$

Le rapport entre ces quantités vaut :

$$\frac{A}{V} = \frac{2\Delta x + 2\Delta y}{\Delta x \Delta y} = \frac{2}{\Delta x} + \frac{2}{\Delta y} = \frac{2}{\Delta L} \quad (\text{III.86})$$

La dimension caractéristique ΔL d'une cellule rectangulaire de dimension $\Delta x \times \Delta y$ peut être calculée par la relation suivante :

$$\boxed{\Delta L = \frac{2V}{A}} \quad (\text{III.87})$$

L'expression de ΔL sous cette forme est applicable à un maillage non-structuré et permet d'avoir une bonne estimation du critère CFL pour différents types de cellules.

Dans le cas d'une intégration Euler explicite, le pas de temps standard (celui défini lors de l'opération d'*operator splitting*) est découpé en plusieurs sous-pas de temps afin de satisfaire au critère CFL sur l'ensemble du domaine. Concrètement, chaque sous-pas de temps est choisi comme le pas de temps maximal tel que l'équation III.82 soit valable pour toutes les équations sur toutes les cellules.

7.2.2 Résolution implicite de l'advection

L'intégration explicite du système implique de devoir limiter le pas de temps pour satisfaire le critère CFL . Nous cherchons alors à mettre en place une méthode d'intégration implicite, inconditionnellement stable, qui puisse permettre d'augmenter le pas de temps d'intégration du système advectif. Un schéma θ -implicite a été choisi pour discrétiser temporellement les équations d'advection. Ce schéma est inconditionnellement stable si $0 < \theta < 1$ (cf. Annexe C).

Une discrétisation temporelle d'ordre 1 par un schéma θ -implicite permet d'écrire :

$$\frac{1}{\Delta t} (\mathbf{Q}_A^{n+1} - \mathbf{Q}_A^n) = \theta \mathbf{F}_A^{n+1} + (1 - \theta) \mathbf{F}_A^n \quad (\text{III.88})$$

Dans le cas d'une résolution θ -implicite, l'expression de \mathbf{Q}_A^{n+1} n'est pas directe et il est nécessaire de définir une méthode de résolution de ce système. Le terme de flux advectif étant une fonction non-linéaire, on cherche à linéariser ce système.

On effectue un développement limité de \mathbf{F}_A^{n+1} au premier ordre :

$$\mathbf{F}_A^{n+1} = \mathbf{F}_A^n + \mathbf{J}_A \cdot (\mathbf{Q}_A^{n+1} - \mathbf{Q}_A^n) \quad (\text{III.89})$$

La matrice \mathbf{J}_A correspond à la matrice jacobienne de la fonction \mathbf{F}_A par rapport à la variable \mathbf{Q}_A .

En intégrant ce développement limité de \mathbf{F}_A^{n+1} dans l'équation III.88, on obtient le système linéaire suivant :

$$(\mathbf{I} - \Delta t \theta \mathbf{J}_A) \cdot (\mathbf{Q}_A^{n+1} - \mathbf{Q}_A^n) = \mathbf{F}_A^n \quad (\text{III.90})$$

où \mathbf{I} est la matrice identité. La résolution de ce système linéaire permet d'accéder à la variation de quantités conservées dans le pas de temps Δt , et par conséquent aux nouvelles quantités à l'instant t^{n+1} . Ce système linéaire peut être vu comme la première itération d'une méthode de Newton-Raphson.

Pour chaque itération temporelle, le système III.90 est résolu par un solveur linéaire GMRES, préconditionné par une méthode ILU (Incomplete LU factorization). Ce type de méthode itérative préconditionnée a l'avantage par rapport à un solveur direct d'avoir un coût de calcul faible et une faible consommation mémoire. Ce schéma theta-implicite linéarisé ne permet d'avoir qu'une solution approchée de l'équation III.88 et dès que les pas de temps sont trop importants, le système devient sensible à des phénomènes d'instabilité. Cette méthode d'intégration a montré des propriétés de stabilité pour des $CFL < 10$. Afin de résoudre ce problème, un découpage en sous-pas de temps a été adopté, similaire à la procédure développée pour le schéma Euler explicite, mais avec un critère CFL défini par l'utilisateur¹.

7.2.3 Développement de la matrice jacobienne pour le système d'advection implicite

La matrice jacobienne \mathbf{J}_A nécessaire à la résolution du système III.90 est exprimée analytiquement en fonction des quantités conservées à l'instant t^n . Une expression par cellule de \mathbf{J}_A est :

$$\mathbf{J}_A = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{A1}}{\partial q_{A1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial f_{A1}}{\partial q_{AC}} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & \frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{Ad}} & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ \frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{A1}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{AC}} \end{bmatrix} \quad (\text{III.91})$$

où chaque $\frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{Ad}}$ correspond à la matrice jacobienne des flux advectifs de la cellule c par rapport aux quantités la cellule d . Nous allons chercher à développer ces matrices blocs au premier ordre, c'est-à-dire en négligeant toutes les matrices $\frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{Ad}}$ où la cellule d est non voisine de la cellule c . On a donc :

$$\frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{Ad}} = \begin{bmatrix} \vdots \\ \dots & 0 & \dots \\ \vdots \end{bmatrix} \quad \text{si } d \neq c \text{ ou } d \text{ n'est pas voisin de } c \quad (\text{III.92})$$

De plus, nous faisons l'hypothèse que l'expression des flux advectifs du constituant gazeux j est indépendante des quantités massiques de tout autre constituant gazeux ainsi que des flux énergétiques. On a donc l'expression de matrices blocs diagonales telles que :

$$\frac{\partial f_{Ac}}{\partial q_{Ad}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{A1c}}{\partial \rho_{1d} \Phi_{1d} V_d} & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & \frac{\partial f_{Ajc}}{\partial \rho_{jd} \Phi_{jd} V_d} & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial f_{AJc}}{\partial \rho_{Jd} \Phi_{Jd} V_d} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial f_{AEC}}{\partial \rho_d h_d V_d} \end{bmatrix} \quad \text{si } d = c \text{ ou } d \text{ est voisin de } c \quad (\text{III.93})$$

1. Ce critère CFL peut être supérieur à 1 mais il est déconseillé de dépasser une valeur de 10

À présent, il est nécessaire de développer l'expression analytique des $\frac{\partial f_{A_{jc}}}{\partial \hat{\rho}_{jd} \Phi_{jd}}$ pour tout constituant gazeux et de $\frac{\partial f_{A_{Ec}}}{\partial \hat{\rho}_d h_d V_d}$ lorsque d est égal à c ou voisin de c .

Pour rappel, l'expression du flux advectif massique du constituant j dans la cellule c fermée par F faces (indiquées f) est :

$$f_{A_{jc}} = - \sum_{f=1}^F \left(\hat{\rho}_{jf} \frac{\Phi_{jf}}{\Phi_{gf}} \right) \vec{v}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.94})$$

On doit exprimer les quantités interpolées pour chaque face f en fonction des quantités des deux cellules adjacentes c et d :

$$\hat{\rho}_{jf} \Phi_{jf} = \frac{1}{2} (\hat{\rho}_{jc} \Phi_{jc} + \hat{\rho}_{jd} \Phi_{jd}) \quad (\text{III.95})$$

L'hypothèse suivant laquelle l'approximation sur la face f est la moyenne des valeurs aux deux cellules adjacentes est certes grossière, mais a peu d'influence sur le résultat du calcul. Cela sert uniquement à définir les coefficients de la matrice jacobienne, et donc donner une direction de descente pour la résolution du système.

Si pour un maillage donné, certaines cellules adjacentes ont un rapport d'aspect très différent, la relation III.95 n'est plus valable et peut entraîner une divergence dans la résolution du système.

On doit dériver la fonction III.94 par rapport aux quantités massiques de la cellule c et des cellules voisines d en tenant compte de l'approximation faite à l'équation III.95. Pour chaque cellule c , on obtient :

$$\frac{\partial f_{A_{jc}}}{\partial \hat{\rho}_{jc} \Phi_{jc} V_c} = - \frac{1}{V_c} \sum_{f=1}^F \frac{1}{2 \Phi_{gf}} \vec{v}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.96})$$

où F représente l'ensemble des faces f adjacentes à la cellule c . Pour chaque cellule d voisine de la cellule c , on a :

$$\frac{\partial f_{A_{jc}}}{\partial \hat{\rho}_{jd} \Phi_{jd} V_d} = - \frac{1}{2 \Phi_{gf} V_d} \vec{v}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.97})$$

où f représente la face adjacente aux cellules c et d .

Concernant l'expression du flux advectif énergétique dans la cellule c , elle est donnée par :

$$f_{A_{Ec}} = - \sum_{f=1}^F \left(\hat{\rho}_{gf} \tilde{h}_{gf} \right) \vec{v}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.98})$$

De manière similaire aux flux massiques, on exprime les quantités interpolées pour chaque face f en fonction des quantités des cellules c et d par une valeur moyenne :

$$\hat{\rho}_{gf} \tilde{h}_{gf} = \frac{1}{2} (\hat{\rho}_{gc} \tilde{h}_{gc} + \hat{\rho}_{gd} \tilde{h}_{gd}) \quad (\text{III.99})$$

La dérivation de la fonction III.98 par rapport aux quantités énergétiques permet d'obtenir pour la cellule c :

$$\frac{\partial f_{A_{Ec}}}{\partial \tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c} = - \frac{1}{V_c} \sum_{f=1}^F \frac{\hat{\rho}_{gc} \tilde{h}_{gc}}{\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c} \vec{v}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.100})$$

et pour la cellule d :

$$\frac{\partial f_{A_{Ec}}}{\partial \tilde{\rho}_d \tilde{h}_d V_d} = - \frac{1}{V_d} \frac{\hat{\rho}_{gd} \tilde{h}_{gd}}{\tilde{\rho}_d \tilde{h}_d} \vec{v}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.101})$$

Ces deux dernières équations sont faites sous l'hypothèse que le rapport $\frac{\hat{\rho}_{gd}\tilde{h}_{gd}}{\hat{\rho}_d\tilde{h}_d}$ varie peu à un instant donné de la résolution. On peut développer ce dernier terme et montrer qu'il est constant si le rapport de capacité calorifique massique C_{Ps}/C_{Pg} est constant. Cette approximation revient à négliger les termes non-linéaires dues aux variations de C_P dans la matrice jacobienne.

Les équations III.96 et III.100 permettent d'évaluer les termes diagonaux de la matrice jacobienne \mathbf{J}_A . Les équations III.97 et III.101 permettent d'évaluer les termes des matrices blocs extra-diagonales de \mathbf{J}_A , et ainsi compléter le système linéaire III.90.

8 Résolution de l'opérateur de diffusion-réaction

Les équations III.68 et III.69 sont les équations de diffusion-réaction du système. L'équation de conservation énergétique est discrétisée spatialement par la méthode des volumes finis. Pour chaque cellule c du domaine, on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c) = - \underbrace{\sum_{f=1}^F (-k_f^* \vec{\nabla} \hat{T}_f \cdot \vec{n}_f A_f)}_{f_{DEc}} + \underbrace{\dot{Q}_R V_c}_{f_{REc}} \quad (\text{III.102})$$

Les équations d'avancement des réactions ne sont pas discrétisées spatialement. Pour rappel, ces dernières sont de la forme :

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} = \underbrace{f(O_2) (1 - \alpha_k)^{n_k} A_k \exp\left(\frac{-E_{A_k}}{r_{GP} T}\right)}_{f_{Rkc}} \quad (\text{III.103})$$

De manière identique aux notations prises pour l'opérateur d'advection, nous allons exprimer les équations de diffusion-réaction III.102 et III.103 sous une forme générale en introduisant \mathbf{q}_{DRc} le vecteur des inconnues pour la cellule c :

$$\mathbf{q}_{DRc} = \begin{bmatrix} \alpha_{1c} \\ \vdots \\ \alpha_{Rc} \\ \tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c \end{bmatrix} \quad (\text{III.104})$$

puis le vecteur de l'ensemble des inconnues du système diffusion-réaction \mathbf{Q}_{DR} sur le domaine formé de C cellules :

$$\mathbf{Q}_{DR} = \begin{bmatrix} \mathbf{q}_{DR1} \\ \vdots \\ \mathbf{q}_{DRc} \\ \vdots \\ \mathbf{q}_{DRC} \end{bmatrix} \quad (\text{III.105})$$

De manière similaire, les termes de droite de l'équation énergétique de la cellule c (cf. équation III.102) sont notés f_{DEc} et f_{REc} et les termes de droite de la cellule c pour l'avancement de la réaction k (cf. équation III.103) sont notés f_{Rkc} . On définit le vecteur \mathbf{f}_{DRc} des termes de droite du système diffusion-réaction pour la cellule c tel que :

$$\mathbf{f}_{DRc} = \begin{bmatrix} f_{R1c} \\ \vdots \\ f_{RRc} \\ f_{DEc} + f_{REc} \end{bmatrix} \quad (\text{III.106})$$

et le vecteur \mathbf{F}_{DR} l'ensemble des flux de diffusion-réaction des cellules du domaine :

$$\mathbf{F}_{\mathbf{DR}} = \begin{bmatrix} \mathbf{f}_{\mathbf{DR1}} \\ \vdots \\ \mathbf{f}_{\mathbf{DRc}} \\ \vdots \\ \mathbf{f}_{\mathbf{DRC}} \end{bmatrix} \quad (\text{III.107})$$

Les équations de diffusion-réaction prennent alors la forme générale suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}} = \mathbf{F}_{\mathbf{DR}} \quad (\text{III.108})$$

Les non-linéarités des termes réactifs ne permettent d'utiliser un schéma Euler explicite qu'avec des pas de temps relativement faibles (de l'ordre de $10^{-4}s$ pour les réactions rencontrées). Un schéma θ -implicite a été utilisé pour discrétiser temporellement ce second système d'équations, permettant ainsi d'utiliser des pas de temps plus importants. Cette discrétisation s'écrit :

$$\frac{1}{\Delta t} (\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1} - \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^n) = \theta \mathbf{F}_{\mathbf{DR}}^{n+1} + (1 - \theta) \mathbf{F}_{\mathbf{DR}}^n \quad (\text{III.109})$$

En développant les termes sources contenus dans $\mathbf{F}_{\mathbf{DR}}$ aux instants t^n et t^{n+1} , c'est-à-dire les termes f_{Rkc} et f_{REc} , on fait apparaître un système non-linéaire. De plus, si le modèle d'homogénéisation de la conductivité thermique du milieu dépend de la température et/ou des α_k , alors les termes de diffusivité f_{DEc} sont aussi non-linéaires.

Afin de résoudre ce système, on met en place une méthode de Newton-Raphson. On définit la fonction résidu $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}(\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})$ telle que :

$$\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}(\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}) = \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1} - \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^n - \Delta t \theta \mathbf{F}_{\mathbf{DR}}^{n+1} - \Delta t (1 - \theta) \mathbf{F}_{\mathbf{DR}}^n \quad (\text{III.110})$$

Par itérations successives, on approche la valeur de $\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}$ suivant le schéma suivant :

$$(\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})^{p+1} = (\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})^p - \left(\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}}{\partial \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}} \right)^{-1} \cdot \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}(\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})^p \quad (\text{III.111})$$

avec $\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}}{\partial \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}}$ la matrice jacobienne de la fonction résidu $\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}$ par rapport aux variables du système $\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}$. On peut alors faire apparaître le système linéaire suivant :

$$\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}}{\partial \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}} \cdot \left((\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})^{p+1} - (\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})^p \right) = -\boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}(\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1})^p \quad (\text{III.112})$$

Pour résoudre ce système, il est nécessaire d'expliciter la matrice jacobienne $\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}}{\partial \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}}$:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\epsilon}_{\mathbf{DR}}}{\partial \mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}^{n+1}} = \mathbf{I} - \Delta t \theta \mathbf{J}_{\mathbf{DR}} \quad (\text{III.113})$$

où $\mathbf{J}_{\mathbf{DR}}$ est la matrice jacobienne de la fonction $\mathbf{F}_{\mathbf{DR}}$ dérivée par rapport à $\mathbf{Q}_{\mathbf{DR}}$. Nous cherchons à approximer cette matrice grâce aux expressions analytiques de $\mathbf{F}_{\mathbf{DR}}$. Une expression par cellule de $\mathbf{J}_{\mathbf{DR}}$ est :

$$\mathbf{J}_{\mathbf{DR}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{DR1}}}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{DR1}}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{DR1}}}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{DRC}}} \\ \vdots & & & & \vdots \\ \vdots & & \frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{DRc}}}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{DRd}}} & & \vdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ \frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{DRC}}}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{DR1}}} & \dots & \dots & \dots & \frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{DRC}}}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{DRC}}} \end{bmatrix} \quad (\text{III.114})$$

où chaque $\frac{\partial \mathbf{f}_{\mathbf{DRc}}}{\partial \mathbf{q}_{\mathbf{DRd}}}$ correspond à une matrice jacobienne des flux diffusifs et réactifs de la cellule c par rapport aux quantités la cellule d . Comme pour le système advectif, nous allons chercher à développer ces matrices blocs au premier ordre,

c'est-à-dire en négligeant toutes les matrices $\frac{\partial \mathbf{f}_{DRc}}{\partial \mathbf{q}_{DRd}}$ où la cellule d est non voisine de la cellule c . De plus, nous faisons l'hypothèse que les équations d'avancement des réactions sont indépendantes de la température, et donc des énergies internes des cellules. Cette hypothèse n'est pas réaliste, mais permet de simplifier l'expression des matrices blocs $\frac{\partial \mathbf{f}_{DRc}}{\partial \mathbf{q}_{DRd}}$ en matrices diagonales.

Les différentes simulations effectuées ont montré que ce système simplifié permet la convergence du système non-linéaire par les itérations successives. Par la méthode proposée, la convergence n'est plus quadratique (propriété de la méthode de Newton-Raphson) mais alors superlinéaire (propriété des méthodes de quasi-Newton).

L'expression des matrices blocs $\frac{\partial \mathbf{f}_{DRc}}{\partial \mathbf{q}_{DRd}}$ peut être réduite dans le cas de blocs sur la diagonale de \mathbf{J}_{DR} à :

$$\frac{\partial \mathbf{f}_{DRc}}{\partial \mathbf{q}_{DRd}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_{R1c}}{\partial \alpha_{1c}} & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & \frac{\partial f_{Rkc}}{\partial \alpha_{kc}} & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial f_{REc}}{\partial \alpha_{Rc}} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial f_{DEc}}{\partial \rho_c h_c V_c} + \frac{\partial f_{REc}}{\partial \rho_c h_c V_c} \end{bmatrix} \quad \text{si } d = c \quad (\text{III.115})$$

De plus, l'expression des termes sources f_{Rkc} et f_{REc} est indépendante des valeurs aux cellules voisines. On peut donc réduire l'expression des blocs extra-diagonaux à :

$$\frac{\partial \mathbf{f}_{DRc}}{\partial \mathbf{q}_{DRd}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \ddots & & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & 0 & & \vdots & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & 0 & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & \frac{\partial f_{DEc}}{\partial \rho_d h_d V_d} \end{bmatrix} \quad \text{si } d \text{ est voisin de } c \quad (\text{III.116})$$

L'expression des dérivées des termes sources $\frac{\partial f_{Rkc}}{\partial \alpha_{kc}}$ et $\frac{\partial f_{DEc}}{\partial \rho_c h_c V_c}$ est calculée par perturbation. On choisit une valeur h de perturbation telle que :

$$\begin{cases} \frac{\partial f_{Rkc}}{\partial \alpha_{kc}} = \frac{f_{Rkc}(\alpha_{kc} + h) - f_{Rkc}(\alpha_{kc})}{h} \end{cases} \quad (\text{III.117})$$

$$\begin{cases} \frac{\partial f_{REc}}{\partial \rho_c h_c V_c} = \frac{f_{REc}(\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c + h) - f_{REc}(\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c)}{h} \end{cases} \quad (\text{III.118})$$

Cette méthode réduit la précision de la dérivée ainsi calculée mais est simple à mettre en œuvre et est indépendante de la forme des fonctions dérivées. Il est alors possible de changer l'expression des fonctions d'avancement sans modifier le calcul de la matrice jacobienne \mathbf{J}_{DR} .

Le calcul des dérivées des termes diffusifs énergétiques est développé analytiquement. Pour rappel, son expression est :

$$f_{DEc} = - \sum_{f=1}^F \left(-\underline{k}_f^* \vec{\nabla} \hat{T}_f \cdot \vec{n}_f A_f \right) \quad (\text{III.119})$$

On développe le terme $\vec{\nabla} \hat{T}_f$ décrivant le gradient de température au centre de gravité de la face f , jonction des cellules c et d . Une approximation du premier ordre de ce gradient est :

$$\vec{\nabla} \hat{T}_f = (\hat{T}_d - \hat{T}_c) \frac{\overrightarrow{M_c M_d}}{\|\overrightarrow{M_c M_d}\|^2} \quad (\text{III.120})$$

De plus, l'énergie interne de chaque cellule $\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c$ peut être développée en faisant apparaître la capacité calorifique massique équivalente du matériau C_{Pc}^* :

$$\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c = \tilde{\rho}_c V_c \int_{\hat{T}_{c0}}^{\hat{T}_c} C_{Pc}^*(\tau) d\tau \quad (\text{III.121})$$

Dans le cas où $\tilde{\rho}_c$ et V_c ne dépendent pas (ou peu) de la température du matériau, on a alors :

$$\partial (\tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c) = \tilde{\rho}_c V_c C_{Pc}^* \partial \hat{T}_c \quad (\text{III.122})$$

On peut donc développer la dérivée $\frac{\partial f_{DEc}}{\partial \tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c}$ telle que :

$$\frac{\partial f_{DEc}}{\partial \tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c} = \frac{1}{\tilde{\rho}_c V_c C_{Pc}^*} \frac{\partial f_{DEc}}{\partial \hat{T}_c} \quad (\text{III.123})$$

En intégrant l'expression du gradient de température de l'équation III.120, on obtient :

$$\frac{\partial f_{DEc}}{\partial \tilde{\rho}_c \tilde{h}_c V_c} = -\frac{1}{\tilde{\rho}_c V_c C_{Pc}^*} \sum_{f=1}^F \left(k_f^* \frac{\overrightarrow{M_c M_d}}{\|\overrightarrow{M_c M_d}\|^2} \cdot \vec{n}_f A_f \right) \quad (\text{III.124})$$

Le même raisonnement est appliqué aux cellules voisines afin d'obtenir :

$$\frac{\partial f_{DEc}}{\partial \tilde{\rho}_d \tilde{h}_d V_d} = \frac{1}{\tilde{\rho}_d V_d C_{Pd}^*} \left(k_f^* \frac{\overrightarrow{M_c M_d}}{\|\overrightarrow{M_c M_d}\|^2} \cdot \vec{n}_f A_f \right) \quad (\text{III.125})$$

Le système ainsi formé est résolu par un solveur linéaire GMRES préconditionné par une méthode ILU (*Incomplete LU factorization*), tout comme le système d'advection. Il est important de noter que les différentes approximations faites sur la matrice jacobienne \mathbf{J}_{DR} peuvent entraîner la divergence du système dès que les pas de temps deviennent trop importants.

9 Spécificités des conditions aux limites

Les sections précédentes ont permis de présenter les méthodes numériques de résolution du système d'équations de la dégradation thermique des matériaux composites. Cependant, la fermeture du problème nécessite d'imposer des conditions aux limites géométriques du domaine sur les bilans énergétiques et les bilans massiques. Les conditions aux limites imposées sont soit de type Dirichlet (contrôle des valeurs des solutions aux limites), soit de type Neumann (contrôle des quantités duales aux limites) ou de type mixte (combinaison des deux types de limites précédents). Suivant la formulation volume finis, l'ensemble de ces conditions aux limites doit être exprimé en terme de flux sur les faces externes du domaine de calcul.

Les conditions de type Neumann se traduisent dans le système par des flux thermiques ou massiques imposés aux faces limites. Ainsi, si la densité de flux énergétique entrant dans la face limite f est imposée, notée $\vec{\Phi}_f$, le flux total traversant cette même surface s'écrit :

$$f_{Ef} = -\vec{\Phi}_f \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.126})$$

avec \vec{n}_f la normale sortante de la face f . De manière similaire pour les bilans massiques, l'expression des flux gazeux de la face limite f , fonction d'un débit massique imposé \vec{m}_{gf} , est :

$$f_{Ajf} = -\frac{Y_j}{Y_g} \vec{m}_{gf} \cdot \vec{n}_f A_f \quad (\text{III.127})$$

Aucun terme ne s'ajoute dans les matrices jacobiniennes du système avec les conditions de type Neumann car les valeurs $\vec{\Phi}_f$ et \vec{m}_{gf} sont indépendantes des quantités conservées et par conséquent leur dérivées sont nulles.

Concernant les conditions aux limites de type Dirichlet, cela se traduit par des températures imposées aux parois pour les bilans énergétiques et des pressions imposées pour les bilans massiques. Les flux traversant les faces limites sont évalués grâce aux gradients de température et de pression entre les faces limites et les centres des cellules adjacentes. Ces flux limites sont gérés de manière identique aux flux internes, à la seule différence que la deuxième cellule nécessaire à l'évaluation des gradients est fictive et est représentée directement par la face limite, comme le schématise la figure III.10. Ainsi les termes s'ajoutant aux matrices jacobiniennes sont identiques à ceux des faces internes du domaine.

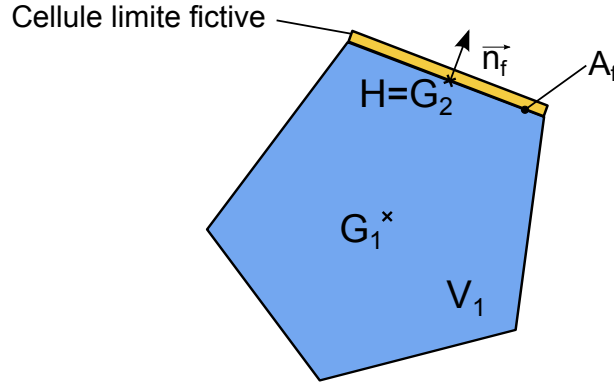


FIG. III.10 – GESTION DES CONDITIONS AUX LIMITES PAR UNE CELLULE FICTIVE DE CENTRE DE GRAVITÉ IDENTIQUE À LA FACE f

En plus d'un flux thermique incident imposé, les flux énergétiques aux limites peuvent être aussi décrits par des échanges convectifs et radiatifs de surface, suivant l'expression sur la face f :

$$f_{Ef} = \left(-\vec{\Phi}_f \cdot \vec{n}_f + h_{conv}(T_{conv} - T_f) + \sigma_{SB}(\alpha_f T_{rad}^4 - \epsilon_f T_f^4) \right) A_f \quad (\text{III.128})$$

où h_{conv} est le coefficient d'échange convectif, T_{conv} la température d'environnement convectif, σ_{SB} la constante de Stefan-Boltzmann et T_{rad} la température d'environnement radiatif. Cette condition est de type mixte puisqu'elle dépend à la fois des valeurs aux limites et de leur dérivées. Le terme de la matrice jacobienne du système de Diffusion-Réaction de l'équation énergétique de la cellule adjacente c est affectée par l'ajout du terme de dérivée suivant :

$$\frac{\partial f_{Ef}}{\partial \tilde{p}_c \tilde{h}_c V_c} = \frac{1}{\rho_c V_c C_{Pc}^*} (h_{conv} + 4\sigma_{SB}\epsilon_f T_f^3) A_f \quad (\text{III.129})$$

où l'on a considéré $T_f \simeq T_c$.

10 Généralités du solveur MoDeTheC

Pour résoudre numériquement le système d'équations défini pour la dégradation des matériaux composites, le développement d'un solveur a été entrepris. Ce code nommé **MoDeTheC** (MOdèles de DÉgradation THERmique des Composites) a été écrit en Fortran 2003. L'exécution de ce solveur nécessite de faire appel à au moins deux fichiers distincts :

- **un fichier de maillage d'extension .msh ou .dat.** Le format de fichier de maillage peut être soit celui du mailleur libre GMSH, soit le format utilisé par le programme CEDRE (code de mécanique des fluides développé à l'ONERA).
- **un fichier de paramètres d'extension .prm.** Le format de ce fichier est propre au solveur MoDeTheC (cf. listings III.1 et III.2).
- **en option, un ou plusieurs fichiers de paramètres des conditions limites spéciales d'extension .c/s.** Ces fichiers sont utilisés pour des conditions limites non-uniformes (nuage de points, flux gaussien).

L'exécution du code MoDeTheC est divisée en trois tâches principales comme décrit dans la figure III.11. La **préparation de la géométrie** et la **préparation des données** sont des parties peu gourmandes en temps de calcul mais essentielles car toute la suite de la résolution fera référence à ces valeurs et sont détaillées dans les sections ci-après. La troisième partie de l'algorithme concerne l'intégration en temps entre le temps initial t_0 et le temps final t_f . Pour chaque

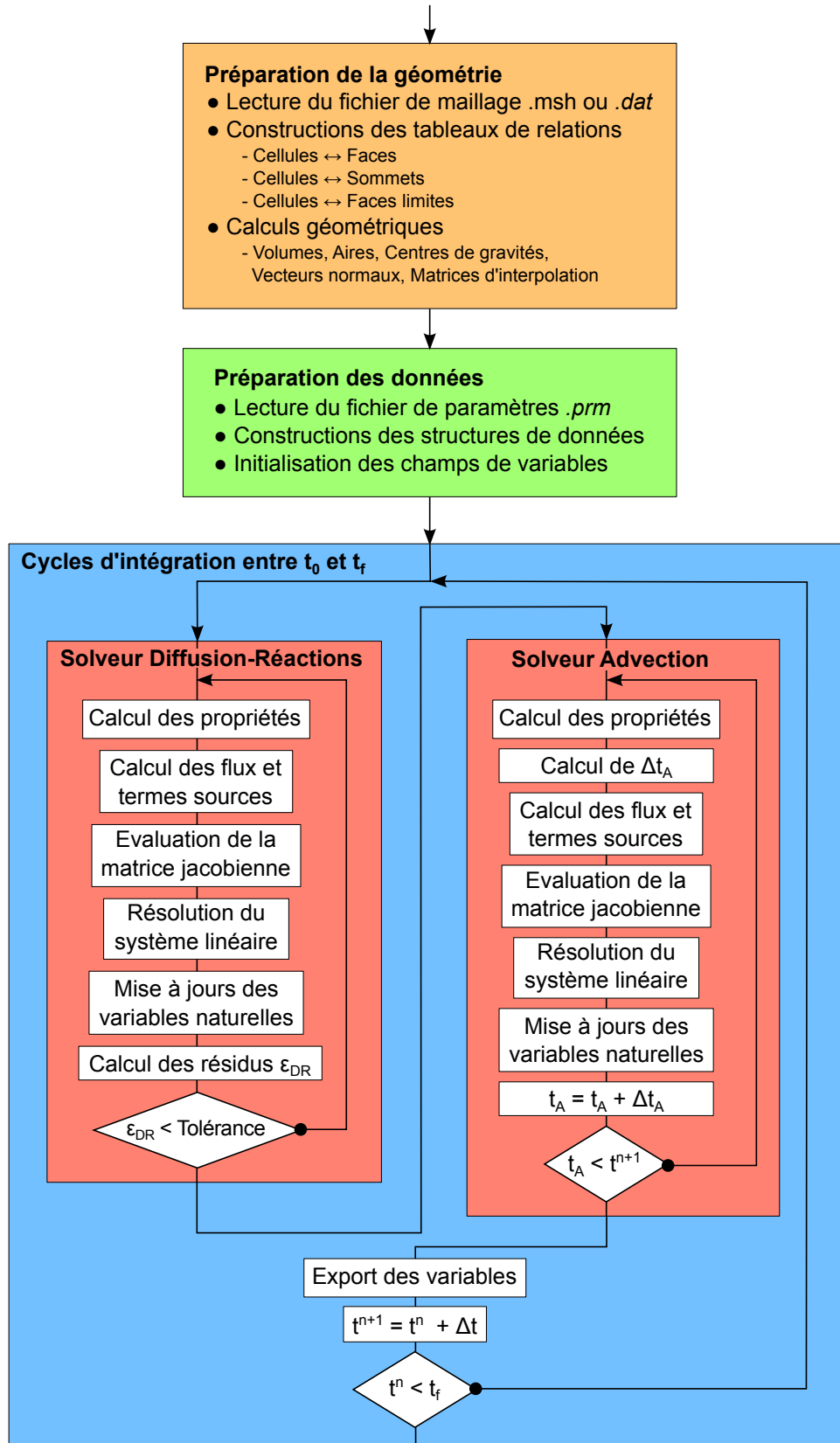


FIG. III.11 – STRUCTURE GÉNÉRALE DE L'ALGORITHME DE LA RÉOLUTION NUMÉRIQUE DU SOLVEUR MODETHEC

pas de temps global entre t^n et t^{n+1} , la résolution est splittée entre le système de diffusion-réaction et le système advectif, comme détaillée en section 6. Les méthodes numériques employées (discrétisation spatiale et temporelle) sont décrites en section 8 pour le système de diffusion-réaction et en section 7 pour le système d'advection. Le passage des quantités conservées, qui sont les solutions du système, vers les variables naturelles est donné en section 4. Enfin, l'export des variables naturelles est effectué à pas de temps fixé par l'utilisateur vers les formats *.vtk* (type Paraview) ou Tecplot.

10.1 Préparation de la géométrie

La préparation de la géométrie est une étape préliminaire du solveur MoDeTheC permettant de construire les tableaux de relations entre les éléments du maillage. Ces relations étant inchangées au cours d'un calcul, il est intéressant de ne pas répéter inutilement ces étapes de construction. Les fichiers de maillage au format CEDRE contiennent des données de maillages dans un format adapté aux volumes finis, au moyen des tableaux suivants :

- Positions des sommets
- Tableau Faces → Sommets
- Tableau Faces → Cellules
- Tableau Faces limites → Faces

tandis que les fichiers de maillage GMSH sont plus adaptés pour les schémas éléments finis et contiennent uniquement les tableaux :

- Positions des sommets
- Tableau Sommets → Cellules
- Tableau Sommets → Faces limites

Quel que soit le format de maillage choisi, la connaissance de ces tableaux est suffisante pour reconstruire l'ensemble des tableaux réciproques. À partir des positions des sommets et des tableaux de relations entre sommets, faces et cellules, il est possible de déterminer les valeurs suivantes :

- Aire des faces
- Volume des cellules
- Centre de gravité des faces et des cellules
- Vecteurs normaux aux faces

Les méthodes de calcul de ces valeurs sont expliquées à la section 2 de ce chapitre. Enfin, on détermine des matrices d'interpolation qui serviront à interpoler les valeurs aux centres de faces et à calculer les gradients aux centres des cellules et des faces (cf. section 3).

Nous avons fait l'hypothèse d'un maillage fixe au cours du temps et l'ensemble de ces évaluations reste valable pour la suite de la résolution. Cependant si un déplacement de maillage devait être pris en compte, ces calculs devraient être mis à jour.

10.2 Fichiers de paramètres et structures de données

Le format des fichiers de paramètres fonctionne sur le principe de mots-clés écrits au début de chaque ligne du fichier de paramètres. Le programme MoDeTheC scanne l'ensemble du fichier `.prm` et récupère les valeurs de paramètres si les lignes suivent le format suivant :

`mot_clé = valeur`

Le caractère d'espace fait office de séparateur. Toute ligne qui ne commence pas par un mot clé et tout ce qui se trouve après les valeurs n'est pas pris en compte lors de la lecture. Cela permet de colorer ces fichiers dans un éditeur de texte (format Fortran) et d'insérer des « commentaires » pour une meilleure compréhension du document. Le listing III.1 est un aperçu des premières lignes d'un fichier de paramètres MoDeTheC.

Ce format est aussi appliqué aux fichiers de paramètres des conditions aux limites spéciales qui permettent de traiter des conditions aux limites non-uniformes comme un flux gaussien ou issu d'un nuage de points. Le listing III.2 montre un exemple de fichier de paramètres d'un flux thermique de forme gaussienne.

Une fois la lecture des fichiers de paramètres effectuée, la structure de données associée est mise en place. Les allocations de cette structure ainsi que des sous-structures resteront inchangées au cours du calcul. La structure générale, nommée GEN, regroupe toutes les données nécessaires au calcul. La figure III.12 présente les niveaux principaux de la structure de données générale^{2 3}.

2. Le caractère « % » est utilisé pour accéder aux champs d'une structure.

3. La dimension d'une structure ou d'un tableau est suggérée par le caractère « : ».

```

!-----FICHIER DE PARAMETRES MoDeTheC-----!
!-----!
!
! --> PARAM GENERAUX-----!
version = 0.8                                ! NO DE VERSION
file_mesh = 'sphere_en_o.msh'                ! FICHIER MAILLAGE
!
!-----!
! --> PARAM PHYSIQUE-----!
nesp = 3                                     ! NOMBRE TOTAL D'ESPECES
ngaz = 1                                     ! NOMBRE D'ESPECES GAZEUSES
nsol = 2                                     ! NOMBRE D'ESPECES SOLIDES
nreac = 1                                    ! NOMBRE DE REACTIONS CHIMIQUES

```

LISTING III.1 – EXTRAIT D'UN FICHIER DE PARAMÈTRES GÉNÉRAUX MODETHEC

```

!-----CL. SPECIALES MoDeTheC-----!
!-----!
!
! Laser Banc Blade avec ouverture de 20.8mm
ener_typ_cls = 'gaussien'                    ! TYPE SPECIAL ENER : FLUX GAUSSIEN
Fmax = 220.0e3                               ! INTENSITE MAX DU FLUX (SUR L'AXE)
omega = 10.9e-3                              ! RAYON DU LASER (DEMI-LARGEUR EN 1/e^2)
tf_gauss = 300.0                             ! TEMPS D'EXPOSITION
!<---END

```

LISTING III.2 – EXTRAIT D'UN FICHIER DE PARAMÈTRES MODETHEC DE CONDITIONS AUX LIMITES DE FLUX GAUSSIEN

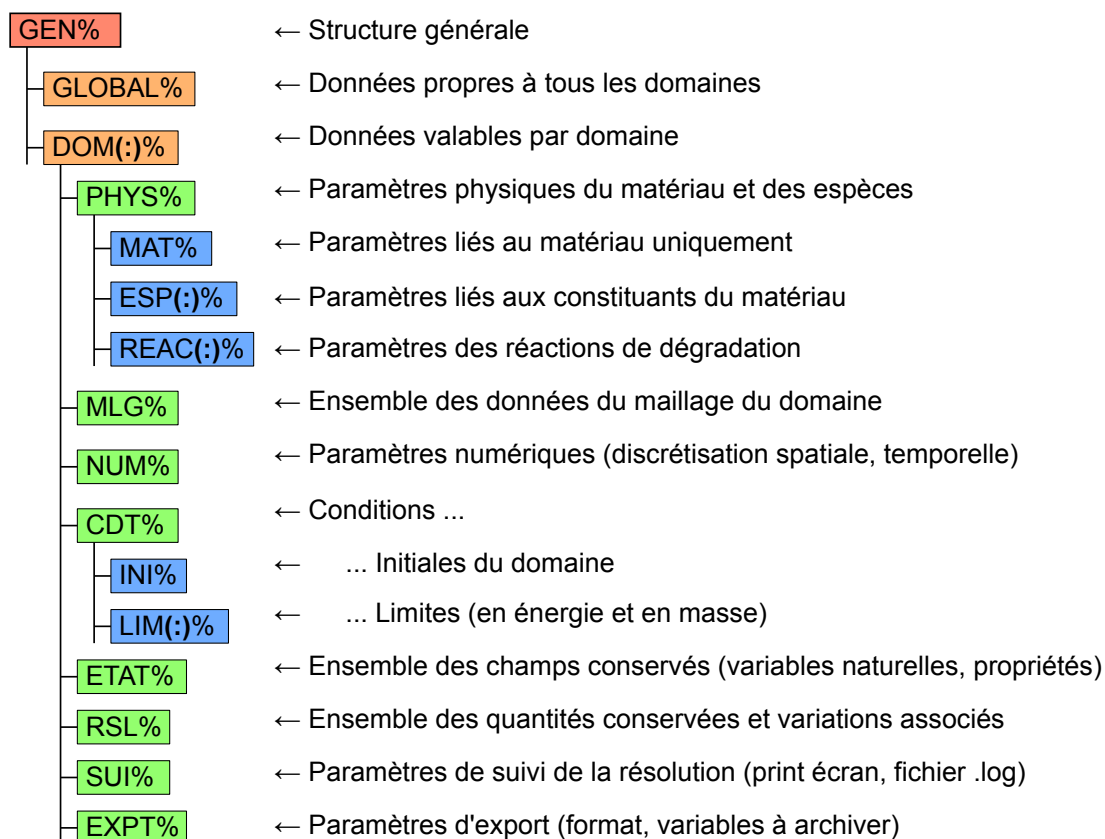


FIG. III.12 – STRUCTURES DE DONNÉES PRINCIPALE DU CODE MODETHEC

Il est intéressant de souligner l'utilisation de structures dynamiques, dont la taille est fixée au cours de l'exécution du programme. Cela permet de créer une suite de structures similaires et d'éviter la création de multiples tableaux dynamiques. C'est le cas pour la structure `DOM(:)` de taille égale au nombre de domaines, la structure `ESP(:)` de taille égale au nombre d'espèces, la structure `REAC(:)` de taille égale au nombre de réactions et la structure `LIM(:)` de taille égale au nombre de conditions limites.

Le passage d'arguments en FORTRAN se fait nativement par référence. Il est donc intéressant de pouvoir regrouper les données en structures et de les affecter en arguments des routines. Ce procédé permet d'alléger le nombre d'arguments nécessaires aux sous-routines sans nuire à la vitesse d'exécution du programme.

11 Comparaisons et validations numériques du solveur MoDeTheC

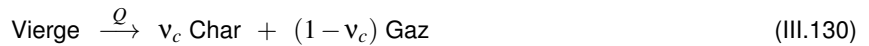
Dans cette section, on se propose dans un premier temps de confronter les résultats du solveur MoDeTheC en prenant comme données de référence 1D les résultats expérimentaux et numériques de Henderson et al. [8]. Puis, une seconde comparaison avec un cas de conduction multi-dimensionnel est mise en place afin de valider la réponse numérique 2D de MoDeTheC.

11.1 Comparaison numérique au modèle de Henderson

11.1.1 Adaptation des paramètres du modèle de Henderson

Le matériau étudié par Henderson et al. [8], nommé H41N, est un composite à fibres de verres courtes / résine phénolique. Le modèle de Henderson et al. cherche à reproduire la dégradation thermique du H41N au cours du temps en une dimension. Le lecteur pourra se référer chapitre bibliographique 4.1.1 et 4.1.2 du chapitre I - Étude bibliographique pour plus d'informations. Une étape d'adaptation des paramètres, propres aux modèles de Henderson et al., est nécessaire car les formulations employées ne sont pas établies pour un modèle multi-constituants. Les paramètres indicés H font référence aux notations utilisées par Henderson et al. [8].

La phase solide du matériau est vue comme un mélange homogénéisé de matière vierge, indicée v , et de matière *char* (état pyrolysé final du matériau), indicée c . La phase gazeuse est quant à elle composée d'un seul constituant d'indice g . Seule une réaction de pyrolyse du matériau est considérée, vue comme la décomposition du matériau vierge en matériau *char*, générant par ce procédé des gaz de pyrolyse. La réaction associée est alors :



Afin d'adapter le modèle de Henderson et al. [8] dans le code MoDeTheC, il a été nécessaire de déterminer les masses volumiques absolues des constituants solides grâce aux données du matériau et à la relation II.15 :

$$\hat{\rho}_i = \tilde{\rho} \frac{Y_i}{\varphi_i} \quad (\text{III.131})$$

À l'état initial, le matériau est supposé être composé uniquement de matière vierge, c'est-à-dire $Y_{v0} = 1$ en négligeant la pondération massique des gaz à pression atmosphérique. La masse volumique du matériau est évaluée à $\tilde{\rho}_0 = \tilde{\rho}_{s0} = 1810 \text{ kg/m}^3$ et sa porosité à $\varphi_{g0} = 0.113$. On a donc :

$$\hat{\rho}_v = \tilde{\rho}_{s0} \frac{Y_{v0}}{1 - \varphi_{g0}} = 2040.6 \text{ kg/m}^3 \quad (\text{III.132})$$

De manière similaire pour l'état final, on suppose le matériau composé uniquement de *char* ($Y_{cf} = 1$). Dans ce cas, la masse volumique du matériau est $\tilde{\rho}_f = \tilde{\rho}_{sf} = 1440 \text{ kg/m}^3$ et sa porosité à $\varphi_{gf} = 0.274$. On a alors :

$$\hat{\rho}_c = \tilde{\rho}_{sf} \frac{Y_{cf}}{1 - \varphi_{gf}} = 1983.5 \text{ kg/m}^3 \quad (\text{III.133})$$

On peut aussi déterminer le coefficient stœchiométrique massique ν_c de la réaction de pyrolyse introduit dans l'équation III.130 grâce à ces données :

$$\nu_c = \frac{\tilde{\rho}_{sf}}{\tilde{\rho}_{s0}} = 0.795 \quad (\text{III.134})$$

Le modèle proposé par Henderson et al. introduit le coefficient F , fraction massique de matière vierge restante, tel que :

$$F = \frac{\tilde{\rho}_s - \tilde{\rho}_{sf}}{\tilde{\rho}_{s0} - \tilde{\rho}_{sf}} \quad (\text{III.135})$$

Il est possible de relier cette valeur au coefficient d'avancement de la réaction de pyrolyse α qui a pour définition :

$$\alpha = 1 - \frac{\tilde{\rho}_v}{\tilde{\rho}_{v0}} = 1 - \frac{\tilde{\rho}_v}{\tilde{\rho}_{s0}} \quad (\text{III.136})$$

car suivant les relations de conservation massiques de la phase solide :

$$\begin{cases} \tilde{\rho}_s = \tilde{\rho}_v + \tilde{\rho}_c & (\text{III.137}) \\ \tilde{\rho}_v = \tilde{\rho}_{s0}(1 - \alpha) & (\text{III.138}) \\ \tilde{\rho}_c = \alpha\tilde{\rho}_{sf} = \alpha v_c \tilde{\rho}_{s0} & (\text{III.139}) \end{cases}$$

On a donc :

$$\tilde{\rho}_s = \tilde{\rho}_{s0}(1 - \alpha + \alpha v_c) \quad (\text{III.140})$$

et en se servant des relations III.134 et III.140 intégrées dans III.135, on fait apparaître la relation simple :

$$F = 1 - \alpha \quad (\text{III.141})$$

La formulation adoptée par Henderson et al. pour la cinétique de décomposition s'écrit avec les notations actuelles :

$$\frac{1}{\tilde{\rho}_{s0}} \frac{\partial \tilde{\rho}_s}{\partial t} = -A_H \left(\frac{\tilde{\rho}_s - \tilde{\rho}_{sf}}{\tilde{\rho}_{s0}} \right)^{n_H} \exp \left(\frac{-E_{A_H}}{r_g T} \right) \quad (\text{III.142})$$

Cette formulation est modifiée pour faire apparaître l'avancement de la réaction de pyrolyse α grâce aux équations III.134 et III.140 :

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = (1 - \alpha)^{n_H} A_H \exp \left(\frac{-E_{A_H}}{r_g T} \right) (1 - v_c)^{n_H - 1} \quad (\text{III.143})$$

La loi cinétique d'Arrhenius proposée dans le modèle initial est quasiment similaire à cette dernière formulation au facteur près $(1 - v_c)^{n_H - 1}$ dans le terme de droite.

De plus, Henderson et al. ont fait le choix de scinder la cinétique de décomposition avec deux jeux de paramètres des lois d'Arrhenius : le premier dans le cas $\tilde{\rho}_s/\tilde{\rho}_{s0} \geq 0.91$ et le second dans le cas $0.795 \leq \tilde{\rho}_s/\tilde{\rho}_{s0} < 0.91$. Ces critères sont interprétés dans le modèle actuel suivant α grâce à la relation III.140 :

$$\begin{cases} \frac{\tilde{\rho}_s}{\tilde{\rho}_{s0}} \geq 0.91 & \implies & \alpha \leq 0.44 & (\text{III.144}) \\ 0.795 \leq \frac{\tilde{\rho}_s}{\tilde{\rho}_{s0}} < 0.91 & \implies & \alpha \geq 0.44 & (\text{III.145}) \end{cases}$$

La courbe d'analyse thermo-gravimétrique liant la perte de masse du matériau à la température est donnée en figure III.13. Les lois d'Arrhenius reconstruites montrent une bonne adéquation du modèle par rapport aux résultats d'ATG quand la réaction est initiée mais reproduisent mal la cinétique au début de la dégradation ($\tilde{\rho}_s/\tilde{\rho}_{s0} \geq 0.95$).

La chaleur de décomposition est donnée dans le modèle de Henderson et al. par quantité de masse solide consommée, que l'on notera Q_H tandis que dans le modèle présenté, cette chaleur Q est donnée par quantité de masse de réactif solide. On montre aisément qu'il existe une relation liant ces deux valeurs :

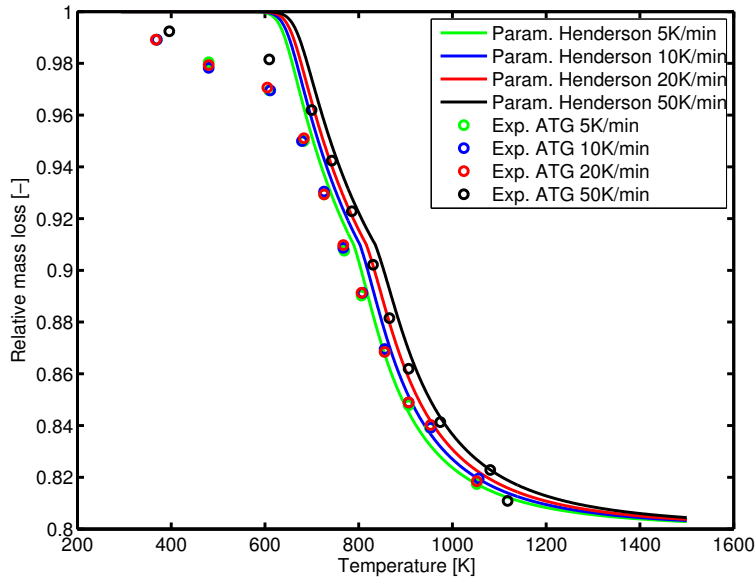


FIG. III.13 – ATG du H41N - DONNÉES EXPÉRIMENTALES ET ÉVALUATION NUMÉRIQUE DES LOIS D'ARRHENIUS ASSOCIÉES

$$Q = (1 - v_c)Q_H \quad (\text{III.146})$$

car :

$$d\tilde{\rho}_s = (1 - v_c)d\tilde{\rho}_v \quad (\text{III.147})$$

L'ensemble des paramètres des lois d'Arrhenius est répertorié dans le tableau III.2.

	$\alpha \leq 0.44$	$\alpha \geq 0.44$
$A [1/s]$	1.98×10^{29}	8.17×10^{18}
$E_A [J/mol]$	2.6×10^5	2.6×10^5
$n [-]$	17.33	6.3
$Q [J/kg]$	2.34×10^5	2.34×10^5

TAB. III.2 – PARAMÈTRES DES LOIS D'ARRHENIUS DE LA DÉGRADATION DU H41N [8]

La conductivité thermique k_H du modèle de Henderson est donnée par une loi d'homogénéisation particulière telle que :

$$k_H = \phi_g k_g + (1 - \phi_g)(F k_s + (1 - F) k_c) \quad (\text{III.148})$$

Avec les notations actuelles, on peut écrire :

$$k_H = \phi_g k_g + \phi_s (1 - \alpha) k_v + \phi_s \alpha k_c \quad (\text{III.149})$$

Les émissivités ε_H et absorptivités γ_H radiatives sont pondérées par le ratio F , ce qui revient à écrire :

$$\begin{cases} \varepsilon_H = F \varepsilon_v + (1 - F) \varepsilon_c = (1 - \alpha) \varepsilon_v + \alpha \varepsilon_c \\ \gamma_H = F \gamma_v + (1 - F) \gamma_c = (1 - \alpha) \gamma_v + \alpha \gamma_c \end{cases} \quad (\text{III.150})$$

$$(\text{III.151})$$

La perméabilité du milieu K_P peut être reformulée de manière similaire :

$$K_P = F K_{Pv} + (1 - F) K_{Pc} = (1 - \alpha) K_{Pv} + \alpha K_{Pc} \quad (\text{III.152})$$

Les paramètres du modèle d'Henderson et al. sont donnés dans le tableau I.4 du chapitre I - Étude bibliographique.

11.1.2 Comparaison et analyse du cas de Henderson

Les principales incertitudes avec les résultats numériques de Henderson et al. proviennent des méthodes numériques employées, sachant que l'on dispose de très peu d'informations sur celles-ci. De plus, Henderson et al. tentent de modéliser l'expansion thermique du matériau, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle thermo-chimique actuel et donc peut entraîner des variations sur les transferts de chaleur et de masse.

Le maillage utilisé pour le modèle équivalent MoDeTheC est un maillage 2D dégénéré pour reproduire un cas 1D (voir section 3.3 de ce chapitre pour plus d'informations). Il est formé de 100 cellules uniformément réparties sur une longueur totale de 30mm. L'ensemble du domaine est à pression atmosphérique $P_{g0} = 101\,325\text{Pa}$ et à une température de $\hat{T}_0 = 297\text{K}$ à l'état initial. Le matériau est soumis pendant 800s à une densité de flux radiatif invariante dans le temps de 280kW/m^2 sur la face avant à $y = 0\text{mm}$. Pour la face avant comme pour la face arrière à $y = 30\text{mm}$, les échanges radiatifs avec le milieu extérieur de température d'environnement $\hat{T}_\infty = 297\text{K}$ sont considérés. Ces deux limites sont à pression atmosphérique à tout instant de la simulation.

Les premières simulations de ce cas avec le code MoDeTheC ont montré des valeurs de températures et de pression beaucoup trop élevées comparées aux simulations de Henderson et al. Les travaux de Florio et al. [30] apportent plus d'informations sur les paramètres utilisés pour les simulations de Henderson et al. en indiquant une valeur seuil de température au dessus de laquelle certaines propriétés sont bornées. Ainsi les conductivités thermiques, les capacités calorifiques et la viscosité dynamique du mélange gazeux sont seuillées pour $\hat{T} \geq 1000\text{K}$.

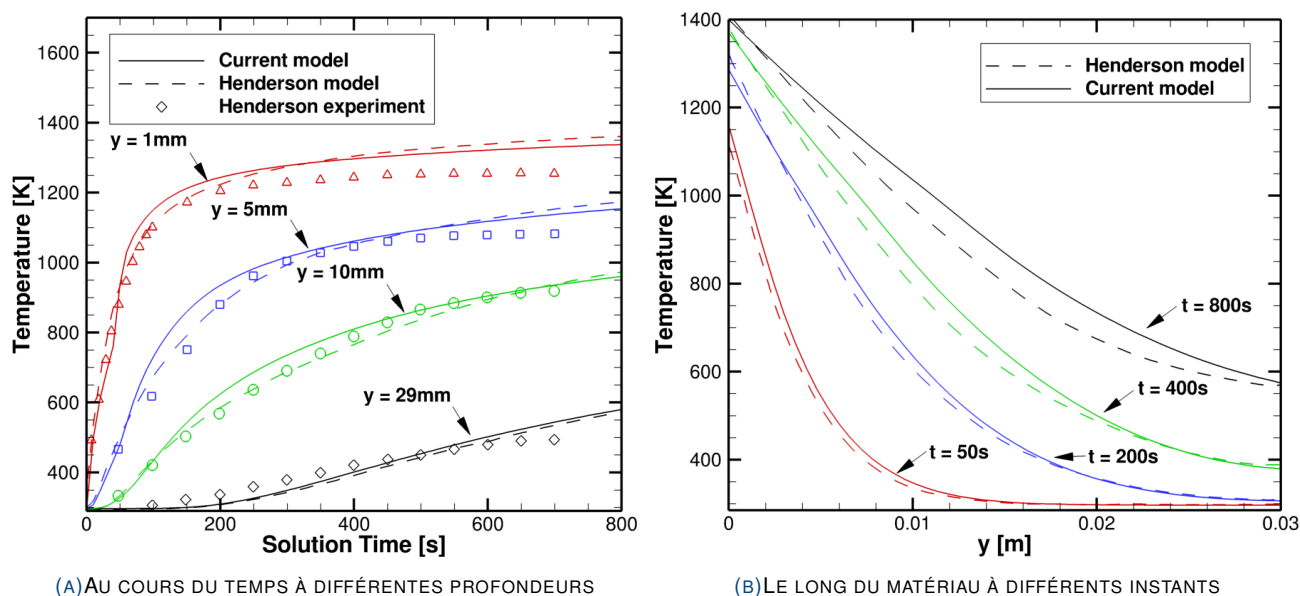


FIG. III.14 – COMPARAISONS DE TEMPÉRATURES ENTRE LES RÉSULTATS NUMÉRIQUES DE HENDERSON ET AL. ET MODETHEC

Les figures III.14a et III.14b donnent l'évolution de la température du milieu pour différentes profondeurs et différents instants (avec propriétés seuillées), comparée aux résultats numériques et expérimentaux de Henderson et al. L'erreur relative moyenne entre ces données est estimée à 2.5% et l'erreur maximale à 7.3%. L'accord des deux modèles numériques est relativement bon malgré les différences de modèles et de méthodes numériques mineures. Les écarts entre les valeurs de températures mesurées et simulées sur la figure III.14a sont sur-estimées pour les deux modèles. Le point le plus notable concerne les zones proches de la face avant ($y = 1\text{mm}$) où le comportement asymptotique de la température mesurée n'est pas reproduit par les modèles. Ceci peut être expliqué par les incertitudes concernant les propriétés du matériau à hautes températures, mais aussi par les effets de la dilatation thermique négligés dans le solveur MoDeTheC.

La figure III.15 donne les comparaisons des profils de pression interne du matériau pour différentes profondeurs pour le modèle présenté (avec propriétés seuillées). L'erreur relative moyenne entre ces données est estimée à 6.1% et l'erreur maximale à 11.1%. Il est important de noter une grande sensibilité de ce champ aux valeurs de perméabilité et de viscosité dynamique, lesquelles vont conditionner la vitesse d'éjection des gaz et par conséquent l'accumulation de pression dans le matériau.

Les comparaisons au modèle de Henderson et al. montrent une bonne tendance des profils de température et de pression au sein du matériau, et ce malgré que l'on ignore les conditions et méthodes numériques employées. De plus, le seuil de température des propriétés montre une forte sensibilité à la réponse du matériau et un raffinement temporel ou spatial du modèle équivalent de MoDeTheC ne permet pas de s'approcher davantage des valeurs données par Henderson et al.

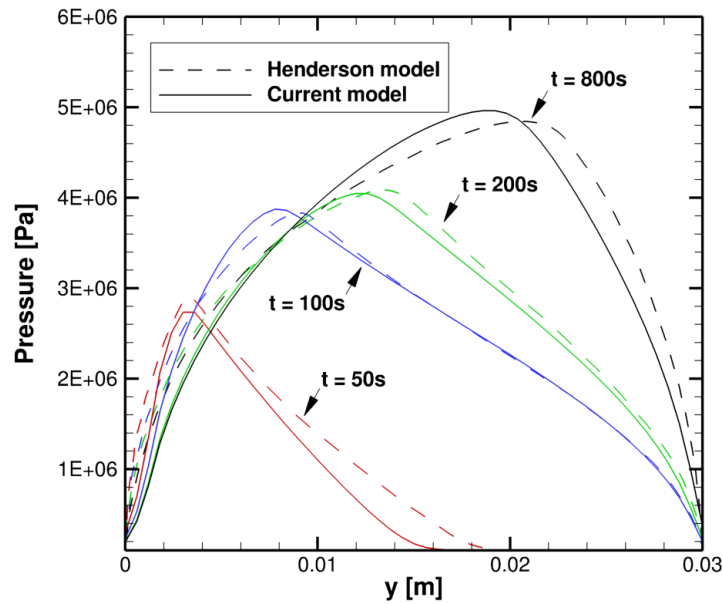


Fig. III.15 – COMPARAISONS DES PROFILS DE PRESSIONS LE LONG DU MATÉRIAU À DIFFÉRENTES PROFONDEURS ENTRE LES RÉSULTATS NUMÉRIQUES DE HENDERSON ET AL. ET MODeTheC

11.2 Validation numérique du modèle de conduction 2D axisymétrique

Dans cette section, on se propose d'évaluer les écarts numériques en température entre le solveur MoDeTheC en 2D axisymétrique et le solveur Thides en 3D pour des transferts conductifs simples. L'objectif de cette comparaison numérique est double puisqu'il doit permettre de valider le solveur numérique en 2D sous flux non-uniforme et de valider l'aspect 2D axisymétrique des transferts de chaleur pour l'étude des échantillons de $80 \times 80\text{mm}$ impactés par un flux laser (cf. chapitre V - Étude de la dégradation du composite T700M21).

11.2.1 Description du cas de validation de conduction

Le solveur de référence est Thides, solveur de conduction de chaleur en 3D sur maillages structurés cartésiens et réguliers. La discrétisation spatiale du domaine numérique est faite dans Thides par la méthode des volumes finis avec une évaluation des flux centrés (ordre 2). La discrétisation spatiale se fait à l'aide d'un θ -schéma et est résolue à l'aide d'une méthode ADI (Alternative Direction Implicit)⁴ (ordre 1).

Le cas numérique qui est comparé correspond à un essai de caractérisation des propriétés thermiques du composite T700M21. L'échantillon caractérisé est une plaque carrée de 80mm de côté et de 4.16mm d'épaisseur. Le maillage 3D (Thides) de cet échantillon est formé de 30 mailles suivant l'épaisseur et de 114 mailles suivant les deux autres côtés. L'équivalent 2D axisymétrique correspond au demi-plan de coupe de cet échantillon, formé de 30 mailles suivant l'épaisseur et de 57 mailles suivant la direction radiale. L'échantillon ayant servi à cette caractérisation a été placé dans la cuve thermo-staée maintenu à faible pression⁵. Les échanges convectifs peuvent ainsi être négligés et les échanges radiatifs sont pris en compte entre la température de surface de l'échantillon et la température des parois internes de la cuve (supposée uniforme et dont la valeur est donnée grâce aux mesures de caméra infrarouge de la cuve à l'état stabilisé : $T_{\infty} = 293.28\text{K}$). La valeur d'émissivité et d'absorptivité est fixée $\alpha = \varepsilon = 0.91$, valeur connue et caractérisée de la peinture noire qui recouvre l'échantillon pour les besoins des essais infrarouge.

Le flux laser impactant la face avant du composite a été caractérisé préalablement par méthode inverse dans Thides afin de fournir une cartographie de flux entrant dans le matériau (hors échanges radiatifs). Ainsi, le flux imposé dans le solveur ne répond pas à une fonction gaussienne mais à un champ d'intensité entrante dans le matériau. Le flux laser équivalent dans MoDeTheC est quant à lui donné par une fonction gaussienne d'intensité maximale $I_0 = 20.7\text{kW/m}^2$ au niveau de l'axe de symétrie et de demi-largeur de faisceau $\Omega = 10.85\text{mm}$.

L'échantillon est chauffé grâce au flux laser pendant une durée de 5 secondes. La durée des mesures s'effectue

4. La méthode ADI permet de *splitter* l'équation de la chaleur dans les directions principales du repère cartésien. Cette méthode est parfaitement adaptée aux équations paraboliques car elle permet de former des sous-systèmes linéaires tri diagonaux résolus grâce à l'algorithme de Thomas pour un coût de calcul faible.

5. Le lecteur pourra se référer à la section 1.1 du chapitre V - Étude de la dégradation du composite T700M21 pour une description détaillée du montage expérimental.

pendant 30 secondes depuis le début de l'impact du faisceau. Pour les deux solveurs, le pas de temps a été fixé à $\Delta t = 0.04s$ afin d'obtenir un nombre de Fourier suivant l'épaisseur du composite $Fo \simeq 0.5$.

11.2.2 Comparaison des résultats numériques

Les propriétés thermiques utilisées dans ce calcul (C_P, k_x, k_y, k_z) ont été déterminées grâce à la méthode inverse de caractérisation développée à l'Onera [58]. La masse volumique du matériau est prise selon la donnée constructeur du T700M21 [72]. Les propriétés du matériau qui ont servi pour cette validation sont données dans le tableau III.3.

Propriété	Unité	Valeur
ρ	$[kg/m^3]$	1576
C_P	$[J/kg/K]$	831.90
k_x	$[W/m/K]$	3.206
k_y	$[W/m/K]$	3.036
k_z	$[W/m/K]$	0.607

TAB. III.3 – PARAMÈTRES DU MODÈLE DE CONDUCTION SIMPLE AVEC PROPRIÉTÉS INDÉPENDANTES DE LA TEMPÉRATURE

Afin de permettre le passage vers l'équivalent 2D axisymétrique de MoDeTheC, les valeurs de conductivité dans le plan (k_x, k_y) ont été homogénéisées en une valeur k_r dans le plan suivant la méthode d'homogénéisation de plis de conductivités connues en empilement quasi-isotrope telle que :

$$k_r = \frac{1}{2}(k_x + k_y) = 3.121 W/m/K \quad (III.153)$$

Les figures III.16a et III.16b montrent l'évolution du profil de températures pris au centre du flux gaussien au cours du temps pour la face avant et la face arrière. Les écarts maximums de température entre les deux solveurs sont de 0.56% en face avant et de 0.91% en face arrière. Ces écarts faibles montrent une bonne adéquation des flux conductifs dans le cas linéaire. Il est important de noter que ces écarts faibles de profils de température au cours du temps entre les deux solveurs sont principalement représentatifs des transferts dans l'épaisseur mais ne permettent pas directement de juger de la cohérence des échanges dans les autres directions.

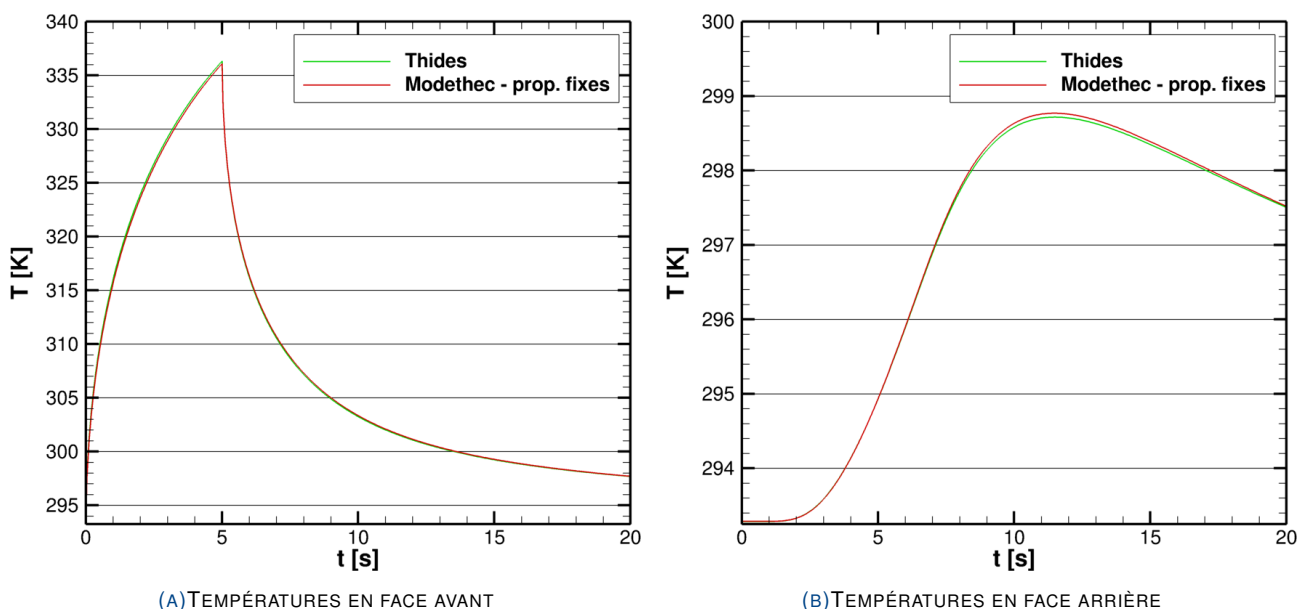


FIG. III.16 – COMPARAISONS DE TEMPÉRATURES (THIDES ET MODETHEC) AU CENTRE DU MATÉRIAU AU COURS DU TEMPS DANS LE CAS D'UN CHAUFFAGE LASER DE 5 SECONDES

Les figures III.17a et III.17b montrent les profils de températures à $t = 5s$ suivant les axes \vec{x} et \vec{y} pour Thides et suivant la coordonnée radiale pour MoDeTheC par rapport au centre du faisceau gaussien⁶. On peut noter que les profils de températures Thides en face avant de la figure III.17a ne sont pas symétriques et oscillent légèrement lorsque

6. Les profils de températures suivant la coordonnée radiale de MoDeTheC ont été symétrisés afin de faciliter la lecture des figures III.17a et III.17b.

$|x| > 0.02m$ et $|y| > 0.02m$. Cet effet est lié la compression des données expérimentales par DCT (Direct Cosine Transform) mise en œuvre pour la détermination du flux de chaleur par la méthode inverse intégrée dans Thides [58]. On peut aussi noter une estimation de température dans la zone $x = 0.015m$ et $y = 0.015m$ pour Thides supérieure à la zone symétrique par rapport au centre du flux gaussien. C'est la traduction d'un décalage du flux optimisé de Thides vers la zone des $|x| > 0$ et $|y| > 0$, montrant ainsi la non-axisymétrie du flux entrant pour le modèle 3D. Les effets de non-axisymétrie du flux entrant sont toujours présents en face arrière (cf. Fig. III.17b) mais sont lissés grâce à la diffusion thermique.

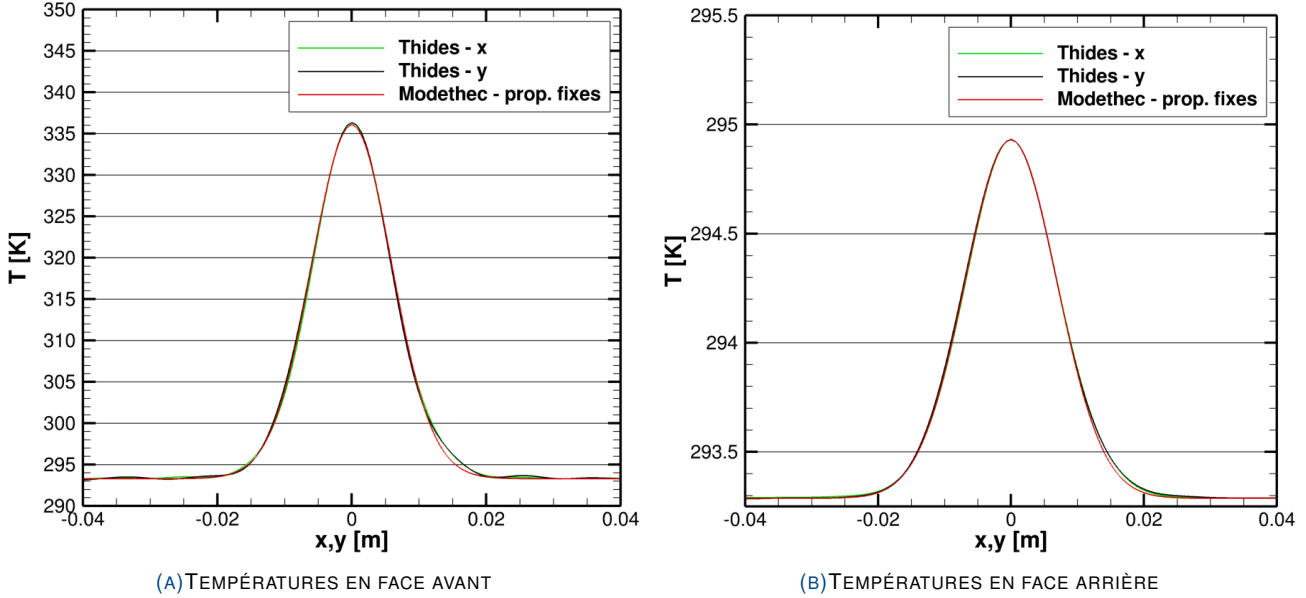


FIG. III.17 – COMPARAISONS DE PROFILS DE TEMPÉRATURES (THIDES ET MoDeTheC) EXTRAITS EN FACE AVANT ET EN FACE ARRIÈRE APRÈS UN CHAUFFAGE LASER DE 5 SECONDES

La mesure des écarts moyens de température entre Thides et MoDeTheC sont de 0.67% en face avant et de 0.85% en face arrière. Les mesures de référence pour Thides dans cette comparaison correspondent au profil moyen entre les profils suivant \vec{x} et \vec{y} . Ces faibles écarts montrent une concordance satisfaisante en espace entre les deux solveurs et sont du même ordre de grandeur que ceux au centre du faisceau gaussien. Les écarts maximaux sont mesurés dans la zone $x = 0.015m$ et $y = 0.015m$, coïncident avec la déviation du flux gaussien pour Thides. Ainsi, on mesure en face avant un écart maximal de 2.1% et en face arrière de 2.3%. Ces écarts maximaux restent acceptables sachant que ce phénomène est dû à la non-axisymétrie du flux incident Thides.

Les mesures d'écarts relatifs montrent une bonne adéquation entre les solveurs Thides et MoDeTheC dans le cadre de conduction pure avec échanges radiatifs aux faces. De plus, les mesures de dispersion spatiale des profils de températures permettent d'attester du caractère quasi axisymétrique des échanges dans le cas d'un chauffage avec faisceau laser gaussien de demi-largeur $\Omega = 10.9mm$.

Bilan

Les méthodes numériques détaillées dans ce chapitre sont développées pour les solveurs de type volumes finis sur maillages non-structurés, mais sont adaptables à des formulations en éléments finis ou en différences finies. La complexité engendrée par la gestion des éléments non-structurés généralisés, en comparaison des maillages cartésiens, est compensée par la capacité de gérer des géométries complexes et/ou des maillages déformables. De plus, les non-linéarités du système diffusion-réaction-advection ont amené à reformuler le problème en simplifiant l'écriture du système (suivant les taux d'avancement des réactions plutôt que les bilans massiques des constituants solides) et en *splittant* l'opérateur d'advection du reste du système, ce qui a permis d'améliorer nettement l'efficacité numérique du solveur MoDeTheC. Enfin, les premières comparaisons numériques du solveur MoDeTheC ont montré une adéquation satisfaisante des résultats suivant les méthodes numériques mises en jeu, mais aussi une capacité à représenter des cas 1D voire 3D dans certaines configurations.

Caractérisations et évaluations des propriétés thermo-chimiques du composite fibres de carbone / résine époxy T700M21

SOMMAIRE

1	Cinétique de décomposition du composite T700M21	100
2	Porosité et masse volumique des constituants du T700M21	105
3	Chaleurs des réactions de dégradation du T700M21	107
4	Propriétés physiques des gaz de décomposition du T700M21	109
5	Capacité calorifique des constituants de la phase solide	114
6	Approche d'homogénéisation de la conductivité thermique multi-constituants	116
7	Propriétés radiatives globales de surface	125
8	Homogénéisation de la perméabilité du T700M21 en cours de dégradation	125

Ce chapitre présente les résultats de caractérisations du matériau composite aéronautique T700M21 nécessaires à la résolution du modèle de dégradation thermo-chimique développé précédemment. À travers plusieurs moyens de caractérisations expérimentaux (analyse thermo-gravimétrique ou ATG, calorimétrie différentielle à balayage ou DSC, méthode flash 3D généralisée, porosimètre et perméabilimètre), mais aussi avec différentes données issues de sources bibliographiques, les propriétés des différents constituants du matériau étudié ont été établies suivant des lois d'homogénéisation adaptées. La grande majorité des caractérisations présentées dans ce chapitre ont été effectuées à l'Onera DMSC grâce au personnel technique et de recherche.

Le T700M21 est un composite à base de fibres de carbone T700 et de résine époxy M21. C'est un matériau stratifié à fibres unidirectionnelles dont le diamètre moyen des fibres est de $7\mu m$. Chaque pli d'un stratifié a une épaisseur $260\mu m$ est formé de torons de 12 000 fibres [73]. La fraction volumique de fibres du matériau cuit est donnée à $\phi_f = 0.569$ [72]. Pour la suite de cette étude, le matériau final est utilisée suivant deux configurations : un stratifié de 16 plis unidirectionnels (c'est-à-dire avec l'ensemble des fibres alignées) et un stratifié de 16 plis en formation quasi-isotrope (c'est-à-dire avec une rotation de 45 entre chaque pli et une symétrie par rapport au plan médian). Les empilements de ces configurations sont les suivants :

$$\begin{cases} \text{Unidirectionnel} : [0^\circ]_{\times 16} & \text{(IV.1)} \\ \text{Quasi-isotrope} : [0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ, 0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_{\text{sym.}} & \text{(IV.2)} \end{cases}$$

1 Cinétique de décomposition du composite T700M21

1.1 Pré-évaluation de la masse des échantillons utilisés pour les analyses thermo-gravimétriques du T700M21

Plusieurs analyses thermo-gravimétriques préliminaires ont été effectuées afin d'évaluer la quantité de matière nécessaire pour effectuer des caractérisations qualitativement acceptables. Le problème posé par la quantité de matière utilisée pour les ATG est que si celle-ci est trop faible, l'homogénéité de la répartition des constituants n'est pas assurée. Cela peut être traduit par une disparité des mesures de masse due à une proportion matrice-fibres variable. Au contraire, si la quantité de matière est trop importante, l'épaisseur thermique du matériau n'est plus négligeable et les déséquilibres thermiques entraînés se traduisent par des retards de pertes de masse par rapport aux températures mesurées du matériau caractérisé.

Les figures IV.1a et IV.1b montrent les mesures brutes de perte de masse en fonction de la température par ATG dans le cas d'échantillons de masse d'environ 10mg et d'environ 20mg. Deux analyses thermogravimétriques ont été effectuées pour différentes vitesses de chauffe (entre 2K/min et 20K/min pour les échantillons de 10mg et à 5K/min pour ceux de 20mg) afin d'évaluer la reproductibilité des mesures. La figure IV.1a montre une dispersion importante des valeurs finales de masse, soit 1.54% en moyenne de chaque vitesse de chauffe et 4.78% au maximum de l'ensemble des mesures. Cette forte dispersion montre une proportion fibres/matrice peu maîtrisée pour les échantillons de la gamme 10mg. On note aussi pour certaines mesures une surestimation de la masse relative dans les premiers instants ($\rho/\rho_0 > 1$) qui atteste d'une trop faible sensibilité de la mesure pour ces échantillons. Cependant, la température de transition, évaluée à la médiane des masses entre l'état initial et l'état final, bénéficie d'une bonne reproductibilité. Cette valeur varie en moyenne pour les 4 vitesses de chauffe de 3.07K pour une transition s'étalant globalement de 550K à 750K, montrant ainsi une reproductibilité satisfaisante de la cinétique pour des échantillons de faible masse.

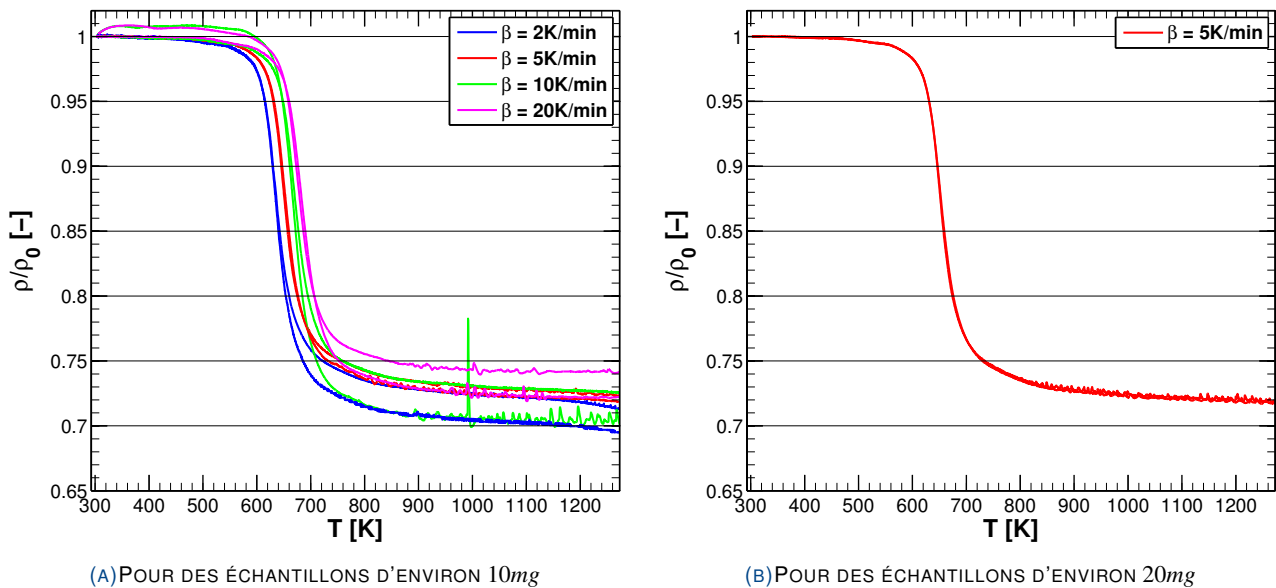


FIG. IV.1 – DONNÉES BRUTES DE PERTES DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ISSUES D'ANALYSES THERMO-GRAVIMÉTRIQUES DU T700M21 SOUS ARGON

Les ATG pour des échantillons d'environ 10mg s'étant révélées trop peu précises, de nouvelles mesures ont été effectuées pour des échantillons d'environ 20mg pour une vitesse de chauffe de 5K/min. Ces derniers sont toujours prélevés sur un pli de stratifié, afin de conserver une épaisseur thermique du matériau faible. La figure IV.1b ne montre pas de surestimation des mesures de masse pour les vitesses de chauffe étudiées. La dispersion des masses finales est de seulement 0.23% et la reproductibilité des ATG à 20mg est jugée satisfaisante pour l'évaluation des lois cinétiques décrivant la décomposition du T700M21. Par la suite, la construction des lois d'Arrhenius est établie par rapport aux moyennes des données de perte de masse des échantillons de 20mg pour les mesures sous air, mais les mesures sous argon à 20mg n'ont pas pu être réalisées et par conséquent celles à 10mg sont conservées pour l'établissement du modèle cinétique.

1.2 Interprétation de la cinétique de dégradation du T700M21 sous air et sous argon

La figure IV.2 montre les mesures de perte de masse du T700M21 à $10K/min$ sous air et sous argon. La décomposition sous argon, c'est-à-dire en atmosphère inerte, présente une seule réaction globale de décomposition qui est interprétée comme une réaction de pyrolyse du fait de l'absence de dioxygène dans l'atmosphère environnant. La décomposition sous air montre cependant 3 réactions successives et dont le résidu final représente moins de 1% de la masse initiale.

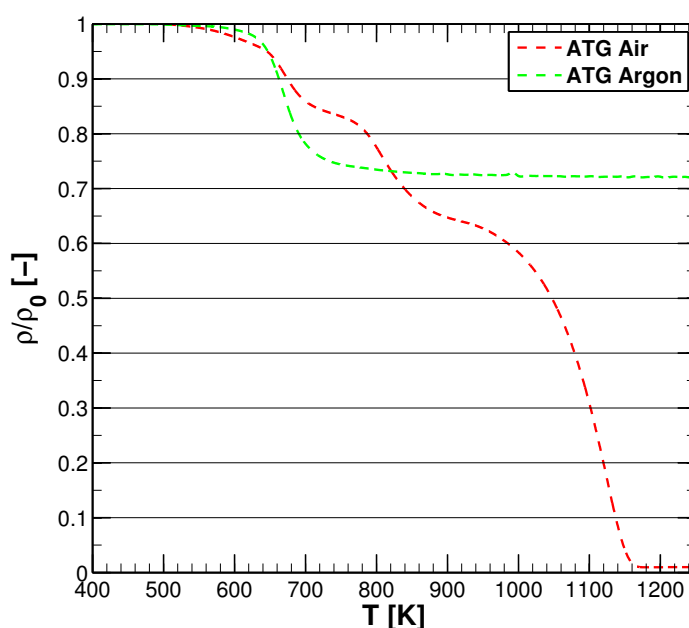
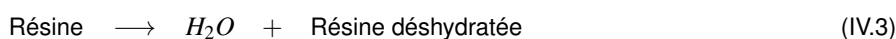


FIG. IV.2 – MESURES DE PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE PAR ANALYSE THERMO-GRAVIMÉTRIQUE DU T700M21 À $10K/min$ SOUS AIR ET SOUS ARGON

L'interprétation la plus évidente de ces réactions de décomposition concerne l'oxydation des fibres de carbone, correspondant à la troisième réaction d'oxydation de la courbe IV.2. La cinétique de décomposition par oxydation des fibres T700 étudié par Feih et al. [25] montre une dégradation quasi-complète entre $970K$ et $1250K$ à vitesse de chauffe $20K/min$ tandis que la décomposition sous atmosphère inerte n'entraîne que 0.8% de perte de masse. La fraction massique initiale de fibres dans le T700M21 est de $Y_f = 0.656$ et l'oxydation des fibres T700 peut être analysée dans les analyses thermo-gravimétriques comme la troisième réaction sous air.

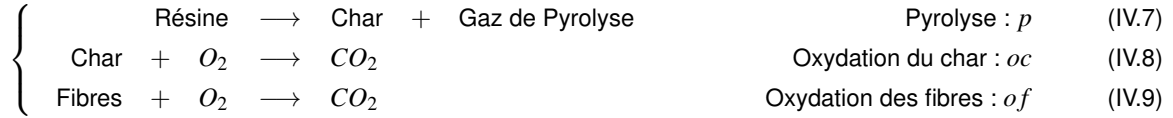
La seconde interprétation concerne la réaction de pyrolyse sous argon (courbe verte de la figure IV.2) qui est vue comme la décomposition de la résine époxy M21 en composés volatils et en résidu carbonisé solide de matrice, dénommé *char*. Cette réaction de pyrolyse est aussi observable en atmosphère air mais il semble qu'elle soit modifiée du fait de la présence d'oxygène. Les études de Rose et al. [74] et de De Fenzo et al. [75] portant sur la décomposition de résines époxy en atmosphère oxydante (notamment de la résine RTM6, très proche dans sa composition de la résine M21) constatent aussi une modification de la cinétique de la réaction de pyrolyse sous air et sous atmosphère inerte. Rose et al. [74] proposent un schéma de décomposition de résine époxy où une pré-oxydation du matériau (avec peu ou pas d'éjection de composés volatils) viendrait retarder la pyrolyse en milieu oxydant. Enfin, le résidu *char* se décompose par oxydation en ne formant que des composés volatils, ce qui correspond à la seconde réaction de décomposition sous air des mesures ATG du composite T700M21. Rose et al. [74] proposent aussi de tenir compte de la déshydratation de la résine suivant le schéma suivant :



et entraînant moins de 1% de perte de masse. Nous faisons l'hypothèse de négliger l'intermédiaire résine déshydratée et d'intégrer cette réaction dans la réaction globale de pyrolyse. Ainsi, le modèle de dégradation du T700M21 se résume aux trois réactions suivantes :

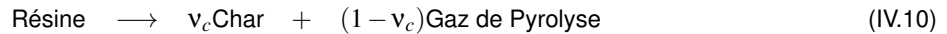


avec G_1 , G_2 et G_3 différents mélanges gazeux émis lors des réactions. La section 4 de ce chapitre montre que ces mélanges gazeux peuvent être approximés par un mélange de H_2O , H_2 et C_2H_2 pour le gaz G_1 , que l'on notera gp par la suite, et du CO_2 pour les gaz G_2 et G_3 . La modèle de dégradation s'écrit alors :



1.3 Reconstruction du modèle cinétique de dégradation du T700M21 sous argon

On cherche à modéliser la cinétique de la réaction de pyrolyse sous argon, telle que :



Le coefficient stœchiométrique massique v_c est évalué sachant la fraction ρ/ρ_0 vaut 0.720 à l'état pyrolysé et que la proportion de résine dans le matériau vierge est de 34.4% (cf. section 2.1). On a alors :

$$v_c = 0.186 \quad \text{(IV.11)}$$

La cinétique de la réaction de pyrolyse est décrite par une loi d'Arrhenius suivant un facteur d'avancement α_p , comme présenté à la section 2 du chapitre II - [Un modèle de dégradation thermo-chimique](#). L'équation d'avancement est modifiée afin de faire apparaître la vitesse de chauffe β et ainsi obtenir l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$\frac{\partial \alpha_p}{\partial T} = \frac{1}{\beta} (1 - \alpha_p)^{n_p} A_p \exp\left(\frac{-E_{A_p}}{r_g T}\right) \quad \text{(IV.12)}$$

Cette équation ne dépend plus que de α_p et de la température. Celle-ci a été linéarisée en fonction des paramètres A_p , E_{A_p} et n_p , puis optimisée au sens des moindres carrés suivant un algorithme de Levenberg-Marquardt par rapport à l'ensemble des mesures expérimentales d'analyse thermo-gravimétrique. Il est important de noter qu'il existe de nombreux jeux de paramètres donnant une cinétique similaire.

Des méthodes directes de type Ozawa-Flynn-Wall permettent d'évaluer les paramètres des lois d'Arrhenius sans utiliser de méthodes d'optimisation. Cependant, ces méthodes ont montré une adéquation moins bonne du modèle cinétique aux résultats expérimentaux.

Le tableau IV.1 reprend le jeu de paramètres d'Arrhenius de la réaction de pyrolyse en atmosphère inerte.

Pyrolyse : p	
v	0.186
$A[1/s]$	4.19×10^{10}
$E_A[J/mol]$	1.64×10^5
n	2.73

TAB. IV.1 – PARAMÈTRES D'ARRHENIUS DE LA CINÉTIQUE DE DÉCOMPOSITION PAR PYROLYSE DU T700M21

La figure IV.3 montre l'évolution en fraction massique par rapport à la masse initiale des constituants du T700M21 suivant une dégradation par pyrolyse de la résine époxy sous argon à vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$. La fraction massique de fibres reste inchangée tandis que la résine se décompose en formant du *char* et des gaz. La somme des fractions des composants solides (fibres + résine + *char*) permet d'obtenir la fraction ρ/ρ_0 reconstituée.

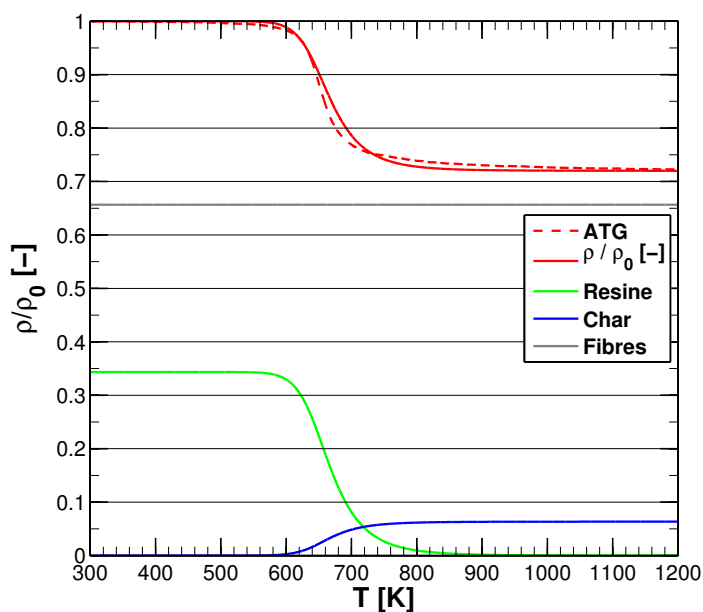


FIG. IV.3 – RECONSTRUCTION PAR UNE LOI CINÉTIQUE D'ARRHENIUS DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DU T700M21 À $10K/min$ SOUS ARGON

La figure IV.4 présente les comparaisons entre les masses relatives reconstruites par la loi d'Arrhenius et les valeurs mesurées par ATG pour l'ensemble des vitesses de chauffe. On peut noter que, même si le modèle adopté permet de reconstruire la perte de masse de manière satisfaisante, il ne tient pas compte du début et de la fin de la dégradation qui sont actives sur une plus large gamme de température que ce qu'il est possible de représenter avec une loi d'Arrhenius classique. Une proposition pour améliorer la description de la perte de masse est de considérer deux réactions : une pyrolyse simple comme présenté dans cette section et une seconde réaction se produisant sur une large gamme de température (entre $400K$ et $1200K$). Cependant, nous ne disposons pas d'assez d'informations sur les mécanismes de décomposition chimique des résines époxy pour expliquer une telle modélisation.

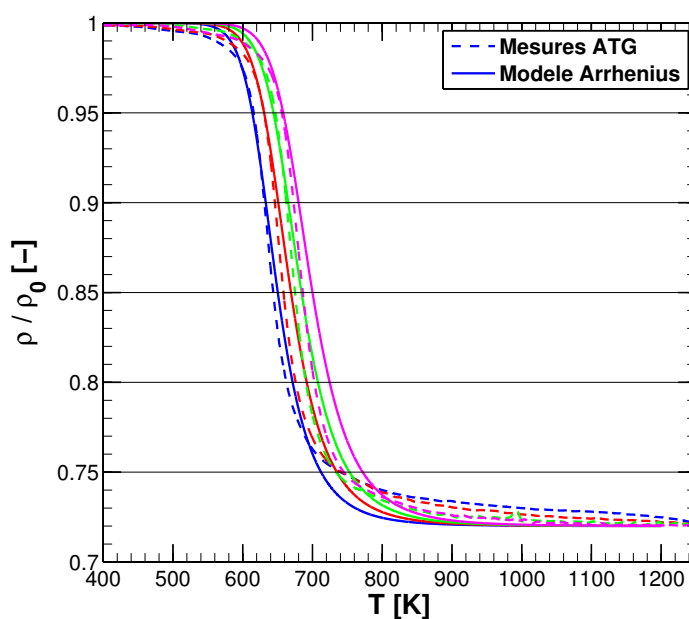


FIG. IV.4 – COMPARAISONS DE PERTES DE MASSE RELATIVES ENTRE LE MODÈLE CINÉTIQUE ET LES MESURES ATG EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE À DIFFÉRENTES VITESSES DE CHAUFFE SOUS ARGON (DE GAUCHE À DROITE : $2K/min$, $5K/min$, $10K/min$ ET $20K/min$)

1.4 Reconstruction du modèle cinétique de dégradation du T700M21 sous air

Les paramètres des lois d'Arrhenius du modèle de dégradation présenté en section 1.2 sont déterminés en fonction des mesures ATG sous air. La procédure d'optimisation est identique à celle développée pour la dégradation sous argon. Concernant la réaction de pyrolyse et son interprétation, il était possible soit de laisser les paramètres d'Arrhenius en atmosphère argon, soit de chercher un nouvel optimum répondant mieux aux mesures de perte de masse sous air (et donc tenant compte de la pré-oxydation dans le matériau).

Les deux possibilités ont été testées mais le fait de garder la réaction de pyrolyse sous argon inchangée amène à des résultats peu satisfaisants même si elle est la plus proche de la description physique de la dégradation. Le tableau IV.2 présente l'ensemble des paramètres cinétiques des trois réactions. On remarque que la valeur v_c doit aussi être modifiée afin de représenter au mieux la perte de masse du T700M21 sous air, n'amenant pas au même taux de *char* après pyrolyse.

	Pyrolyse : p	Oxydation du <i>char</i> : oc	Oxydation des fibres : of
v	0.45	1	1
$A[1/s]$	9.03×10^5	5.62×10^{10}	2.0×10^5
$E_A[J/mol]$	1.055×10^5	2.033×10^5	1.677×10^5
n	1.8	1.8	0.5

TAB. IV.2 – PARAMÈTRES D'ARRHENIUS DE LA CINÉTIQUE DE DÉCOMPOSITION PAR PYROLYSE ET OXYDATION DU T700M21

La figure IV.5 montre l'évolution en fraction massique par rapport à la masse initiale des constituants du T700M21 impactés par les 3 réactions sous air à vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$. La résine est décomposée par pyrolyse, créant ainsi des composés volatils et du *char*, dont la proportion augmente avant de disparaître suivant la deuxième réaction. Enfin, l'oxydation des fibres entraîne une perte rapide de masse à partir de 900K et la masse devient nulle à partir de 1120K. La mesure de perte de masse montre qu'un résidu est toujours présent, avec moins de 1% de masse finale restante à la précision de la balance près, que l'on peut associer aux cendres du matériau.

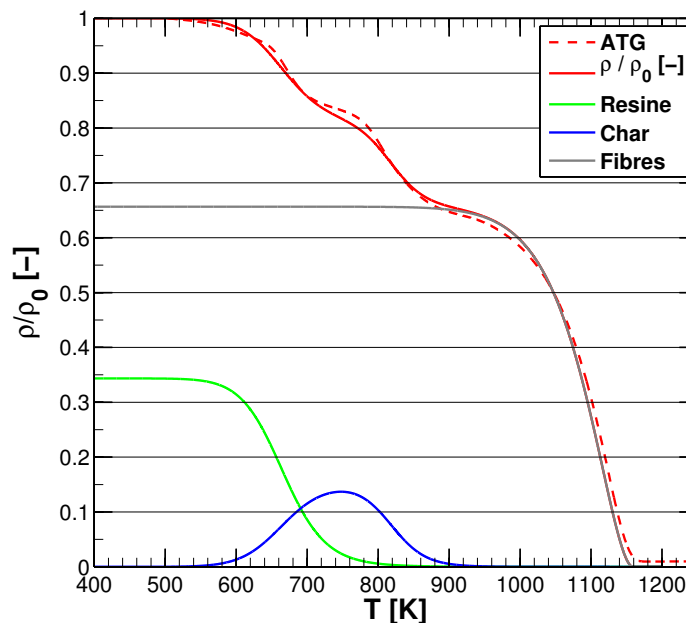


FIG. IV.5 – RECONSTRUCTION PAR TROIS LOIS CINÉTIQUES D'ARRHENIUS DE LA PERTE DE MASSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DU T700M21 À 10K/min SOUS AIR

La figure IV.6 présente les comparaisons entre les masses relatives théoriques et expérimentales à différentes vitesses de chauffe. L'accord de ces courbes est satisfaisant pour les réactions d'oxydation tandis que la réaction de pyrolyse est assez mal décrite pour les faibles et fortes vitesses de chauffe. En effet, les mesures ATG sous air montrent que les courbes de pyrolyse se croisent entre différentes vitesses de chauffe, ce qui ne peut être décrit par une loi d'Arrhenius seule. Ce chevauchement est logiquement attribué au phénomène de pré-oxydation de la résine qui limite la diffusion de chaleur dans le matériau, ce qui contredit l'hypothèse d'homogénéité thermique dans le matériau à cet état de dégradation.

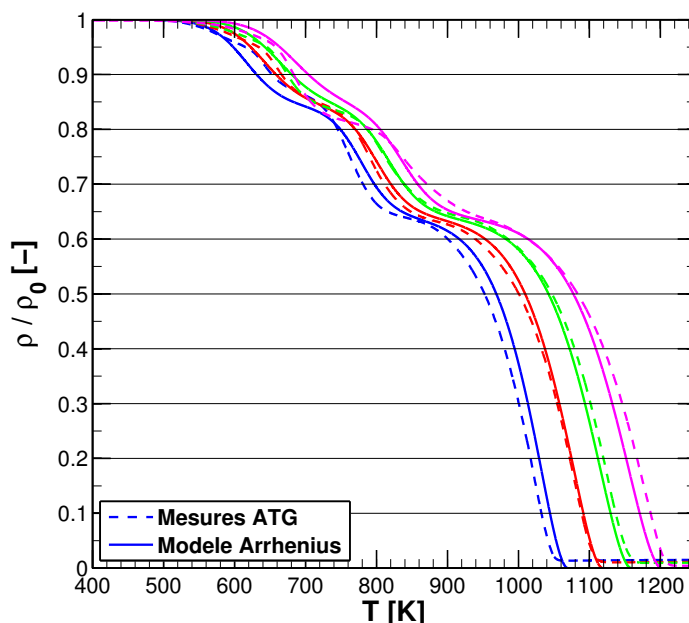


FIG. IV.6 – COMPARAISONS DE PERTES DE MASSE RELATIVES ENTRE LE MODÈLE CINÉTIQUE ET LES MESURES ATG EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE À DIFFÉRENTES VITESSES DE CHAUFFE SOUS AIR (DE GAUCHE À DROITE : 2K/min, 5K/min, 10K/min ET 20K/min)

La modélisation de la cinétique réactionnelle à partir des courbes d'analyse thermo-gravimétrique a été réalisée sous l'hypothèse d'un matériau thermiquement fin et à des vitesses de chauffe modérées. Or, cette étape a pour but d'intégrer les paramètres liés à la décomposition dans un modèle de matériau épais et subissant des vitesses de chauffe importantes. Le modèle thermo-chimique développé au chapitre II - [Un modèle de dégradation thermo-chimique](#) permet ce passage vers un matériau thermiquement épais, mais l'applicabilité des cinétiques de type Arrhenius à de telles vitesses locales de chauffe reste toujours un sujet ouvert.

2 Porosité et masse volumique des constituants du T700M21

Des mesures de masse volumique du matériau à l'état vierge et après dégradation sous atmosphère argon ont été effectuées afin de déterminer les valeurs de masse volumique absolues de l'ensemble des constituants solides nécessaires à la modélisation du T700M21. Ces mesures ont été effectuées grâce à un porosimètre à pesée hydrostatique (fonctionnant sur le principe de la poussée d'Archimède) sur deux échantillons de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ et de $40 \times 40 \text{ mm}^2$. Les résultats ci-après résultent des mesures moyennées sur les deux échantillons, avec une précision relative estimée à $\pm 0.5\%$.

2.1 Valeurs de porosité et masse volumique à l'état vierge

La mesure de masse volumique à l'état vierge est de :

$$\rho_v = 1560 \text{ kg/m}^3 \quad (\text{IV.13})$$

et la valeur de porosité (ouverte) à l'état vierge est de :

$$\phi_{g_{open}} = 0.003 \quad (\text{IV.14})$$

Selon les données constructeurs fournies par Hexcel [72], la fraction volumique des fibres dans le matériau à l'état vierge est de $\phi_f = 0.569$ et sa masse volumique absolue est de 1800 kg/m^3 . De plus, la masse volumique de la résine M21 à l'état cuit est donnée à 1280 kg/m^3 . En considérant que la masse volumique du matériau vierge n'est liée qu'à la proportion de fibres f et de résine vierge m , elle peut s'exprimer suivant l'expression :

$$\rho_v = \sum_{i=1}^I \varphi_i \rho_i = \varphi_f \rho_f + (1 - \varphi_f - \varphi_g) \rho_m \quad (IV.15)$$

La valeur de porosité totale peut être déduite de cette expression :

$$\varphi_g = 0.0124 \quad (IV.16)$$

On remarque un écart important entre la valeur de porosité mesurée en équation IV.14 et la valeur théorique donnée en équation IV.16. Cependant, la valeur expérimentale ne se réfère qu'aux porosités ouvertes du matériau et ne tient pas compte des porosités fermées. On estime alors suivant ces valeurs que 76% des porosités du matériau vierge sont fermées. Dans les matériaux à faible porosité, une part importante de ces pores est fermée et que les mesures par pesée hydrostatique ne permettent pas de prendre en compte les pores de petites dimensions (généralement inférieur à quelques μm). On peut noter que l'utilisation d'un microtomographe aux rayons X permettrait d'accéder aux mesures de porosités fermées.

2.2 Valeurs de porosité et masse volumique à l'état pyrolysé

Les échantillons de T700M21 ont été pré-dégradés sous atmosphère inerte (argon) pendant 1 heure à $400^\circ C$ afin d'obtenir un matériau à l'état pyrolysé (c'est-à-dire constitué uniquement de fibres et de *char*). La mesure de masse volumique à l'état pyrolysé est de :

$$\rho_p = 1078.8 kg/m^3 \quad (IV.17)$$

et la valeur de porosité (ouverte) à l'état pyrolysé est de :

$$\varphi_{g_{open}} = 0.38 \quad (IV.18)$$

À partir de ces valeurs et en supposant que seule la réaction de pyrolyse agit sur le matériau comme décrit en section 1 de ce chapitre, il est possible de déterminer la masse volumique absolue et la fraction volumique du constituant *char*. Dans un premier temps, nous pouvons constater un écart entre le rapport de masse volumique pyrolysé sur vierge suivant les mesures par pesée hydrostatique et les mesures ATG :

$$\left(\frac{\rho_p}{\rho_v} \right)_{hydro} = 0.692 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\rho_p}{\rho_v} \right)_{ATG} = 0.720 \quad (IV.19)$$

Cette différence s'explique par le fait que les mesures ATG ne sont relatives en réalité qu'à un rapport de masse initiale et de masse finale. Par conséquent, les mesures ATG ne tiennent pas compte de la variation de volume lors de la dégradation par pyrolyse. Mais grâce à ces 2 mesures, on peut estimer l'augmentation de volume des échantillons pré-dégradés V_v/V_p sous argon telle que :

$$\left(\frac{\rho_p}{\rho_v} \right)_{hydro} = \frac{V_v}{V_p} \left(\frac{\rho_p}{\rho_v} \right)_{ATG} \quad \text{où} \quad \frac{V_v}{V_p} = 0.961 \quad (IV.20)$$

Les valeurs de masses volumiques de fibres initiales et de porosité de l'état pyrolysé¹ nous permettent d'évaluer la masse volumique de *char* dans un état dégradé sans variations de volume (hypothèses du modèle thermo-chimique) :

$$\sum_{i=1}^I \varphi_i = \varphi_f + \varphi_c + \frac{V_v}{V_p} \varphi_{g_{hydro}} = 1 \quad (IV.21)$$

Ainsi, on trouve la fraction volumique du *char* à l'état pyrolysé ainsi que celle du gaz sans variations de volume :

$$\varphi_c = 6.6 \times 10^{-2} \quad \text{et} \quad \varphi_g = \frac{V_v}{V_p} \varphi_{g_{hydro}} = 0.365 \quad (IV.22)$$

1. Du fait de la valeur importante de porosité du matériau dégradé, tous les pores sont supposés ouverts et la valeur mesurée est supposée égale à la porosité totale

De plus, la masse volumique absolue du *char* peut être déterminée suivant le même principe dans le cas où le volume serait invariant :

$$\frac{V_p}{V_v} \rho_{p_{hydro}} = \sum_{i=1}^I \varphi_i \rho_i = \varphi_f \rho_f + \varphi_c \rho_c \quad (IV.23)$$

La masse volumique absolue du *char* est estimée à :

$$\rho_c = 1488.7 \text{ kg/m}^3 \quad (IV.24)$$

Il résulte alors de la dégradation une densification notable de la résine puisque la masse volumique de la résine pyrolysée, c'est-à-dire le *char*, a une masse volumique plus importante que celle de la résine vierge. Le tableau IV.3 résume les masses volumiques absolues, les fractions volumiques et massiques des constituants du T700M21 dans ses états principaux. Les valeurs après pyrolyse et oxydation du *char*, c'est-à-dire en état fibres nues, sont triviales.

	T700M21		<i>f</i> : Fibres	<i>m</i> : Matrice	<i>c</i> : Char	<i>g</i> : Gaz
	ρ	ρ_i	1800	1280	1488.7	–
Vierge	1560	φ_i Y_i	0.569 0.656	0.419 0.344	0.0 0.0	0.012 –
Pyrolysé	1167.5	φ_i Y_i	0.569 0.912	0.0 0.0	0.066 0.088	0.365 –
Pyrolysé + Oxydation <i>char</i>	1024.2	φ_i Y_i	0.569 1.0	0.0 0.0	0.0 0.0	0.431 –

TAB. IV.3 – MASSES VOLUMIQUES, FRACTIONS VOLUMIQUES ET MASSIQUES DES CONSTITUANTS DU T700M21 DANS SES ÉTATS PRINCIPAUX

3 Chaleurs des réactions de dégradation du T700M21

Des mesures par calorimétrie différentielle à balayage ont été réalisées sur des échantillons de T700M21 initialement vierges sur une gamme de température de 20 à 650°C. Les enthalpies de réactions ont été déterminées par intégration des pics d'exothermes des signaux de DSC. Le moyen d'essai étant limité à une température maximum de 650°C soit 923K, les mesures n'ont pu être réalisées qu'avec des vitesses de chauffe basses ($\beta < 10 \text{ K/min}$) pour que les réactions de pyrolyse et d'oxydation du *char* soient complètes. De plus, l'enthalpie de réaction de l'oxydation des fibres n'a pas pu être caractérisée par ce moyen du fait de sa température de réaction trop élevée.

La figure IV.7 montre le signal de mesure DSC d'un échantillon vierge dans une atmosphère purgée avec de l'argon à vitesse de chauffe $\beta = 10 \text{ K/min}$ en vert et la dérivée du signal $\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)$ en atmosphère et à vitesse de chauffe identique. Le minimum de la fonction dérivée du signal ATG correspond au maximum de vitesse de réaction de pyrolyse, signalé sur la figure IV.7 par un trait rouge vertical.

On peut remarquer sur la figure IV.7 un premier pic endothermique à 485K identifié comme la fusion des nodules thermoplastiques intégrés à la résine. Par ailleurs, on peut distinguer 3 pics exothermiques à 537K, 660K et 714K. Parmi l'ensemble de ces sous-réactions, seul le pic principal à 660K est associé à une perte de masse significative du matériau, comme le montre clairement la correspondance entre le pic de dérivée de masse partielle du signal ATG et le pic de signal DSC. Les autres pics exothermiques s'apparentent généralement à des transformations structurales et chimiques n'engendrant pas d'éléments volatils et donc pas de perte de masse. L'hypothèse la plus probable pour le pic à 537K serait une déréticulation de la résine. La chaleur de réaction de pyrolyse caractérisée correspond à la somme des chaleurs l'ensemble des réactions observées par analyse du signal DSC. Ainsi, l'énergie produite par pyrolyse par quantité de masse solide totale est de :

$$\Delta H_p = 1.14 \times 10^5 \text{ J/kg} \quad (IV.25)$$

Il est important de noter que la pyrolyse de la résine M21 est caractérisée comme exothermique, contrairement à de nombreuses matrices organiques dont la pyrolyse est endothermique [10]. Il est possible d'en déduire la chaleur de réaction par quantité de réactif, c'est-à-dire de matrice vierge, par la relation :

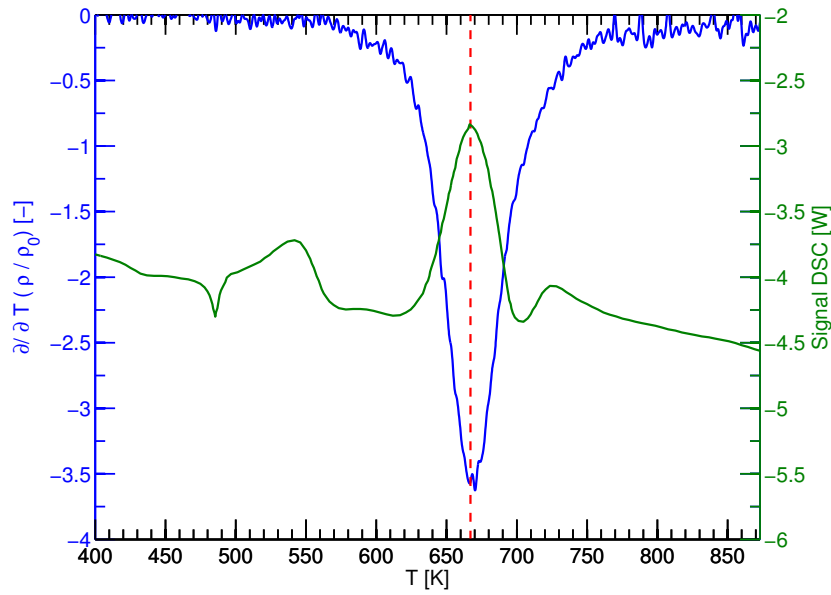


FIG. IV.7 – SIGNAL DE MESURE DSC SUR ÉCHANTILLON VIERGE DE T700M21 ET DÉRIVÉE DE MESURE ATG SOUS ARGON À VITESSE DE CHAUFFE $\beta = 10K/min$

$$Q_p = \frac{1}{Y_m} \Delta H_p = 3.31 \times 10^5 J/kg \quad (IV.26)$$

La figure IV.8 montre le signal de mesure DSC et la dérivée du signal ATG en atmosphère air à vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$. On observe un premier pic exothermique sur le signal DSC à 690K correspondant à la réaction de pyrolyse du matériau, mais avec un décalage de 18K par rapport au pic de signal ATG. La séparation en différents pics est moins nette que l'analyse DSC sous argon. Le second pic exothermique à 855K est d'intensité beaucoup plus importante que pour la pyrolyse du matériau.

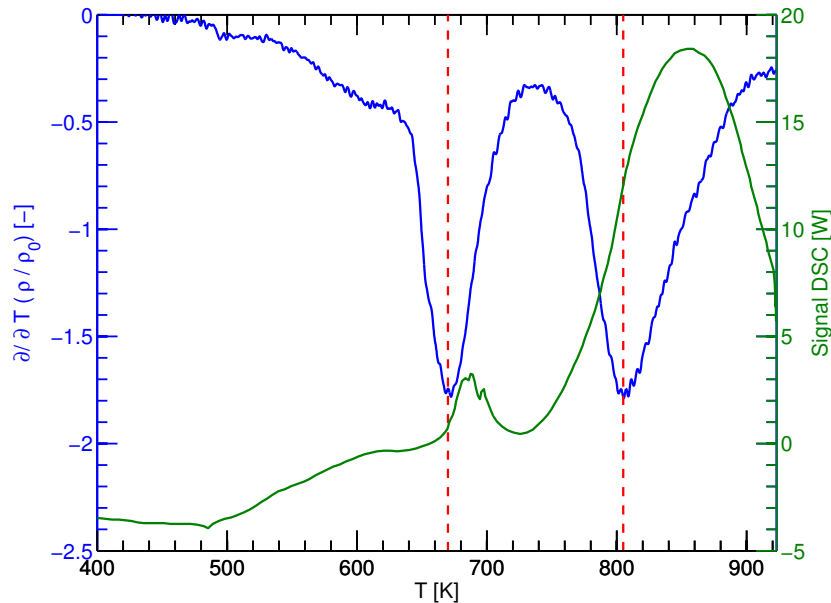


FIG. IV.8 – SIGNAL DE MESURE DSC SUR ÉCHANTILLON VIERGE DE T700M21 ET DÉRIVÉE DE MESURE ATG SOUS AIR À VITESSE DE CHAUFFE $\beta = 10K/min$

Ce dégagement énergétique peut être relié à la réaction d'oxydation du *char* dont la température de perte de masse maximum à vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$ vaut 805K. Cette différence en température peut être expliquée par un décalage entre la température mesurée avec les moyens d'essais (ATG et DSC) et la température réelle du matériau modifiée via les réactions exothermiques. Afin d'investiguer ces différences de température, il est nécessaire d'utiliser un dispositif couplé ATG-DSC permettant une mesure simultanée de flux thermique, de masse et de température sur un même

échantillon. L'intégration du pic d'oxydation du *char* amène à une valeur d'énergie produite par quantité de masse solide de :

$$\Delta H_{oc} = 3.43 \times 10^6 \text{ J/kg} \quad (\text{IV.27})$$

La chaleur de réaction par quantité de *char* consommée vaut alors :

$$Q_{oc} = \frac{1}{Y_m} \frac{1}{v_p} \Delta H_{oc} = 18.13 \times 10^6 \text{ J/kg} \quad (\text{IV.28})$$

La chaleur de réaction de la dernière réaction, l'oxydation des fibres de carbone, n'est pas caractérisée expérimentalement mais est évaluée suivant les enthalpies de formation de la réaction² :



avec :

$$Q_{of} = \Delta H_{oh} = \sum_{i=1}^I v_i h_{f_i} = h_{f_C} + h_{f_{O_2}} - h_{f_{CO_2}} \quad (\text{IV.30})$$

C sous forme graphite et O₂ sont des composés simples stables, par conséquent leur enthalpie de formation est nulle. On trouve donc :

$$Q_{of} = 3.935 \times 10^2 \text{ J/mol} = 8.94 \times 10^6 \text{ J/kg} \quad (\text{IV.31})$$

4 Estimation des propriétés physiques des gaz émis lors des décompositions successives du T700M21

La méthode choisie afin d'estimer les propriétés physiques des mélanges gazeux émis lors des décompositions successives du T700M21 consiste à mettre en évidence les principaux éléments gazeux éjectés pour chaque réaction ainsi que leur proportion respective, puis à déterminer les propriétés des mélanges à partir de celles des espèces présentes. Les données de ces espèces sont extraites de différentes sources bibliographiques [76].

4.1 Propriétés du mélange gazeux équivalent de décomposition par pyrolyse

Dans le cas de la décomposition de la résine époxy sous atmosphère inerte, il a été possible d'estimer un mélange gazeux équivalent grâce aux travaux de Jiang et al. [77] qui ont proposé une analyse par spectrométrie de masse des gaz émis lors de la dégradation d'un composite fibres de carbone / résine époxy. Même si le matériau composite utilisé n'est pas identique au T700M21, des caractéristiques similaires permettent d'assimiler les gaz émis lors des décompositions par pyrolyse de ces deux matériaux. En effet, le composite étudié par Jiang et al. [77] a une teneur en fibres de carbone de 58% contre 56.9% pour le T700M21, et le diamètre de fibres de ces deux matériaux sont identiques (soit 7μm). Les types de fibres utilisés sont des PAN-based (dénomination commerciale Grafil 34-700) et les précurseurs des résines sont des bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA, dénomination commerciale LTM26EL), comme représenté en figure IV.9, pour ces deux matériaux.

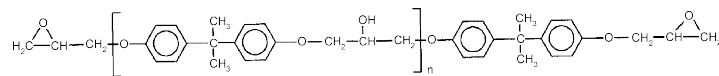


FIG. IV.9 – STRUCTURE D'UNE RÉSINE ÉPOXY NON-CUITE (DGEBA) [77]

La figure IV.10 est le spectrogramme de masse représentant l'intensité molaire relative des gaz émis en fonction de la température pour la dégradation d'un échantillon du composite fibres de carbone / résine époxy étudié sous atmosphère

2. Il est important de noter que la définition de la chaleur de réaction en fonction des enthalpies de formation est l'opposé de la définition usuelle en thermodynamique, soit négatif dans le cas d'une réaction endothermique et positif dans le cas d'une réaction exothermique.

inerte et à une vitesse de chauffe constante de $\beta = 10K/min$. On peut remarquer à $700K$ un pic d'intensité des différents gaz observés correspondant à la réaction de pyrolyse sous atmosphère inerte, comme il est possible de le constater sur la courbe d'ATG du T700M21. Le mélange gazeux de pyrolyse est essentiellement formé de H_2O , de H_2 et de C_2H_2 (acétylène). D'autres espèces comme le C_2H_6 (éthane), le CO_2 sont aussi présentes³ mais en quantité négligeable pour la détermination des propriétés physiques nécessaires au modèle de dégradation proposé. Il est important de noter que parmi ces espèces seuls H_2O et CO_2 ne sont pas inflammables.

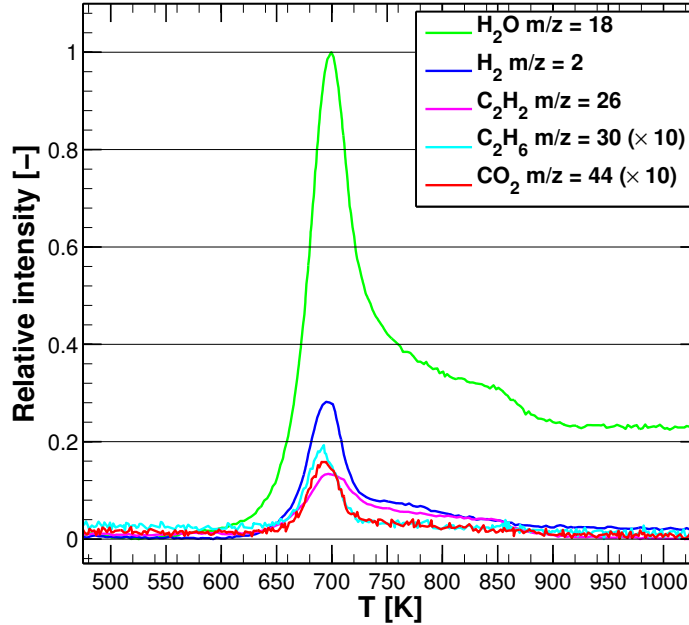


FIG. IV.10 – SPECTROGRAMME DE MASSE DES GAZ PRINCIPAUX ÉMIS LORS DE LA DÉCOMPOSITION D'UN COMPOSITE FIBRES DE CARBONE / RÉSINE ÉPOXY SOUS ATMOSPHÈRE INERTE (ARGON) À UNE VITESSE DE CHAUFFE $\beta = 10K/min$

Jiang et al. [77] mettent en avant le fait que la spectrométrie de masse peut décomposer les différents gaz complexes émis dans le cas d'une forte intensité de faisceau d'électrons impactant ceux-ci. Dans cette publication, un résultat de spectrométrie de masse effectué à faible intensité d'ionisation ($15eV$) permet de caractériser un nombre plus important de gaz émis (parmi lesquels l'éthylène, l'éthane, le propylène, le benzène), soit au total 21 espèces mais en quantité plus faible que les composants principaux précédemment cités. Cependant, la prise en compte de ces seuls éléments principaux (H_2O , de H_2 et C_2H_2) permet d'avoir une estimation satisfaisante des propriétés du mélange gazeux pour décrire le transport de chaleur et de masse à l'intérieur du matériau.

Les quantités des différentes espèces majoritaires dans les gaz de pyrolyse sont déterminées grâce aux valeurs maximales d'intensité relative du spectrogramme de masse (cf. Fig. IV.10). En supposant que tous ces gaz ont le même volume molaire (hypothèse des gaz parfaits), on détermine les valeurs de fractions volumiques et massiques du mélange gazeux donné au tableau IV.4.

Espèce	ϕ	$M[g/mol]$	Y
H_2O	0.706	18	0.816
H_2	0.199	2	0.026
C_2H_2	0.095	26	0.158

TAB. IV.4 – COMPOSITION ÉQUIVALENTE DES GAZ DE PYROLYSE DU T700M21 PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

La masse molaire équivalente du mélange gazeux est de :

$$M_g = \sum_{j=1}^J \phi_j M_j = 15.57 g/mol \quad (IV.32)$$

3. Les valeurs de C_2H_6 et de CO_2 sont amplifiées par un facteur 10 sur la figure IV.10.

Les capacités calorifiques molaires C_{P_m} des espèces gazeuses précédemment citées sont données en fonction de la température entre 300K et 800K dans le tableau IV.5 grâce aux données extraites du *CRC Handbook of chemistry and physics* [76]. Ces capacités calorifiques molaires sont tracées en figure IV.11.

Espèce	$C_{P_m} [J/mol/K]$
H_2O	$32.24 + 1.92 \times 10^{-2}T + 1.05 \times 10^{-5}T^2 + 3.59 \times 10^{-9}T^3$
H_2	$27.14 + 9.30 \times 10^{-3}T + 1.38 \times 10^{-5}T^2 + 7.64 \times 10^{-9}T^3$
C_2H_2	$26.82 + 7.57 \times 10^{-2}T + 5.0 \times 10^{-5}T^2 + 1.41 \times 10^{-8}T^3$

TAB. IV.5 – CAPACITÉS CALORIFIQUES MOLAIRES DES ESPÈCES GAZEUSES ISSUES DE LA DÉCOMPOSITION PAR PYROLYSE DU T700M21 [76]

La capacité calorifique massique du mélange gazeux C_{P_g} est calculée en fonction des C_P massiques de chaque espèce grâce à la relation :

$$C_{P_g} = \sum_{j=1}^J Y_j C_{P_j} \quad (IV.33)$$

Le polynôme C_{P_g} fonction de la température résultant de cette relation est :

$$C_{P_g} = 1972.5 + 1.45T + 9.59 \times 10^{-4}T^2 + 3.47 \times 10^{-7}T^3 [J/kg/K] \quad (IV.34)$$

Les valeurs de C_{P_g} et de $Y_j C_{P_j}$, soit la contribution de chaque espèce à la capacité calorifique massique totale, sont tracées en figure IV.12.

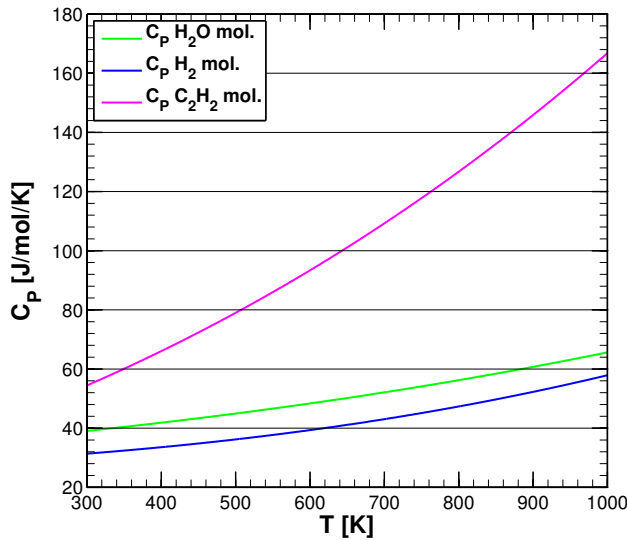


FIG. IV.11 – C_P MOLAIRE DE CHAQUE ESPÈCE DU MÉLANGE GAZEUX DE PYROLYSE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 1000K

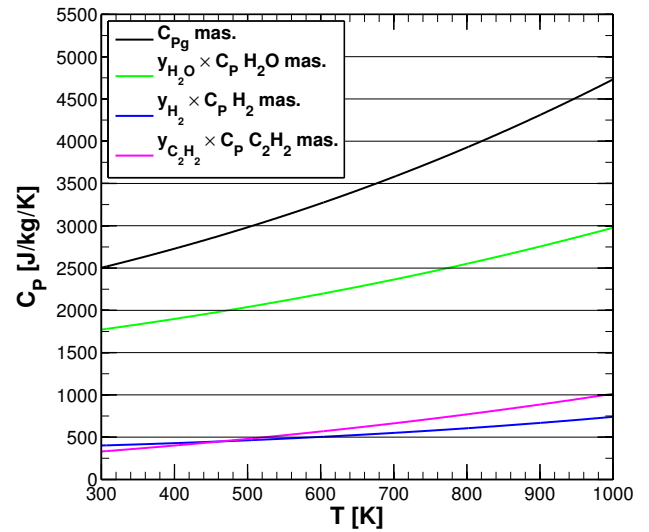


FIG. IV.12 – C_P MASSIQUE DU MÉLANGE GAZEUX DE PYROLYSE AINSI QUE LA PONDÉRATION DE CHAQUE ESPÈCE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 1000K

La conductivité thermique du mélange gazeux est un paramètre essentiel pour le calcul des transferts de chaleur dans le matériau composite. La figure IV.13 montre les valeurs de conductivités thermiques des espèces gazeuses étudiées à différentes températures (entre 300K et 600K) [76]. Grâce à une loi des mélanges simple dont l'expression est :

$$k_g = \sum_{j=1}^J \phi_j k_j \quad (IV.35)$$

on peut estimer la conductivité thermique équivalente du mélange, telle que :

$$k_g = 2.88 \times 10^{-2} + 7.74 \times 10^{-5}T [W/m/K] \quad (IV.36)$$

La courbe noire de la figure IV.13 montre la courbe k_g en fonction de la température.

Concernant la viscosité dynamique du mélange, il est aussi possible d'obtenir cette valeur en fonction des viscosités dynamiques des espèces gazeuses entre 300K et 600K [76] à l'aide de la méthode d'homogénéisation de Hering et Zipperer [78] suivant la relation :

$$\mu_g = \frac{\sum_{j=1}^J \sqrt{M_j} \phi_j \mu_j}{\sum_{j=1}^J \sqrt{M_j} \phi_j} \quad (\text{IV.37})$$

Le polynôme du premier ordre résultant de cette homogénéisation est :

$$\mu_g = -1.30 \times 10^{-6} + 3.57 \times 10^{-8} T \text{ [Pa.s]} \quad (\text{IV.38})$$

Les valeurs de viscosité des espèces ainsi que du mélange sont tracées en figure IV.14.

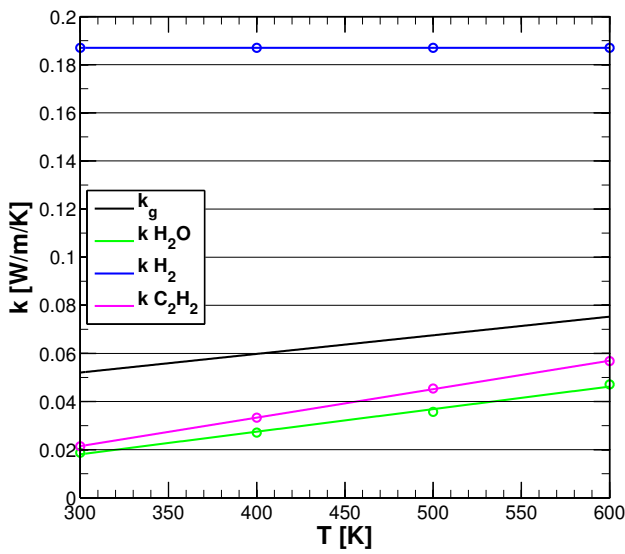


FIG. IV.13 – CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU MÉLANGE GAZEUX DE PYROLYSE ET DE CHAQUE ESPÈCE PRÉSENTE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 600K

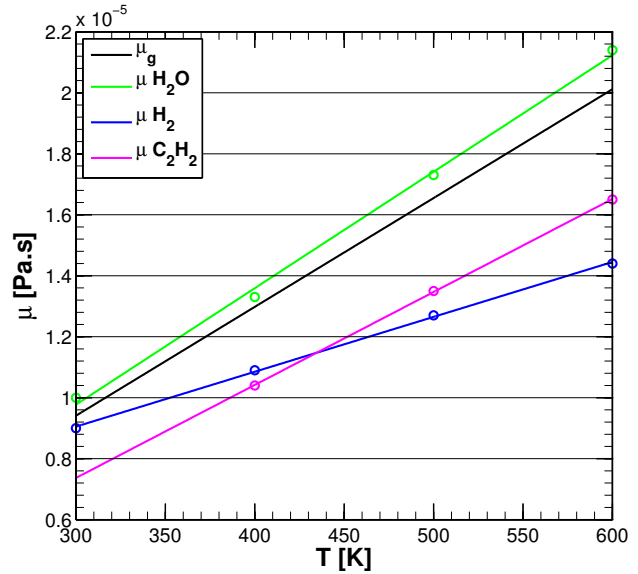


FIG. IV.14 – VISCOSITÉ DYNAMIQUE DU MÉLANGE GAZEUX DE PYROLYSE ET DE CHAQUE ESPÈCE PRÉSENTE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 600K

4.2 Propriétés du mélange gazeux équivalent de décomposition par oxydation

Dans le cas de la décomposition du composite fibres de carbone / résine époxy sous atmosphère oxydante, l'analyse par spectrométrie de masse de Jiang et al. [77] met en évidence la production importante de CO_2 . La figure IV.15 représente le spectrogramme de masse des gaz émis en fonction de la température. Ce spectrogramme montre trois zones successives de création de gaz (700K, 780K puis 970K) qui correspondent aux trois réactions successives analysées par analyse thermo-gravimétrique sous air. L'interprétation faite par Jiang et al. [77] appuie les modélisations des analyses ATG faites en section 1 puisque si le premier pic d'émission des gaz est bien considéré comme la pyrolyse de la résine époxy, le second est attribué à l'oxydation du *char* formé par cette première réaction tandis que le dernier pic d'émission est attribué à l'oxydation des fibres de carbone.

Le premier pic d'émission de la figure IV.15 montre une production des mêmes espèces que la spectrométrie sous argon mais dans des proportions différentes et avec ajout de CO_2 . Ainsi, H_2O et CO_2 semblent les espèces prédominantes dans ce cas. Cela soutient l'hypothèse suivant laquelle une pré-oxydation a lieu en même temps que la pyrolyse de la résine sous air. Cependant, dans l'optique de proposer une modélisation avec une réaction de pyrolyse identique sous atmosphère inerte et oxydante, le mélange d'espèces dégagé sous atmosphère inerte sera pris comme référence quel que soit l'atmosphère environnant. Concernant les deux zones d'émission à 780K et 970K, le dioxyde de carbone est le gaz prédominant. Pour les deux réactions d'oxydation, les mélanges gazeux produits sont assimilés au CO_2 pur.

Les valeurs de capacité calorifique molaire du CO_2 sont estimées grâce aux coefficients polynomiaux extraits du *CRC Handbook of chemistry and physics* [76]. Le $C_{P_{CO_2}}$ des réactions d'oxydation valable entre 300K et 800K vaut :

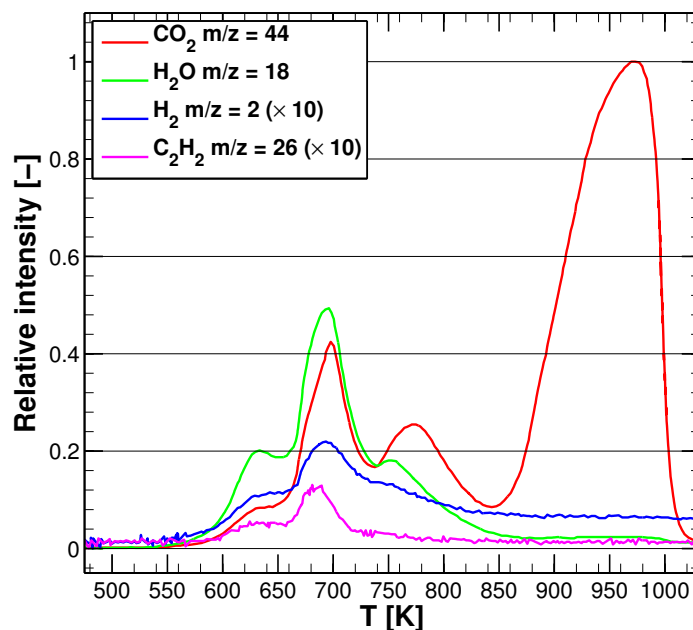


FIG. IV.15 – SPECTROGRAMME DE MASSE DES GAZ PRINCIPAUX ÉMIS LORS DE LA DÉCOMPOSITION D'UN COMPOSITE FIBRES DE CARBONE / RÉSINE ÉPOXY SOUS ATMOSPHÈRE AIR À UNE VITESSE DE CHAUFFE $\beta = 10K/min$ [77]

$$C_{P_{CO_2}} = 450.0 + 1.67T + 1.27 \times 10^{-3}T^2 + 3.89 \times 10^{-7}T^3 \text{ [J/kg/K]} \quad (\text{IV.39})$$

Les valeurs de capacité calorifique molaire et massique du CO_2 sont tracées en figure IV.16 et IV.17.

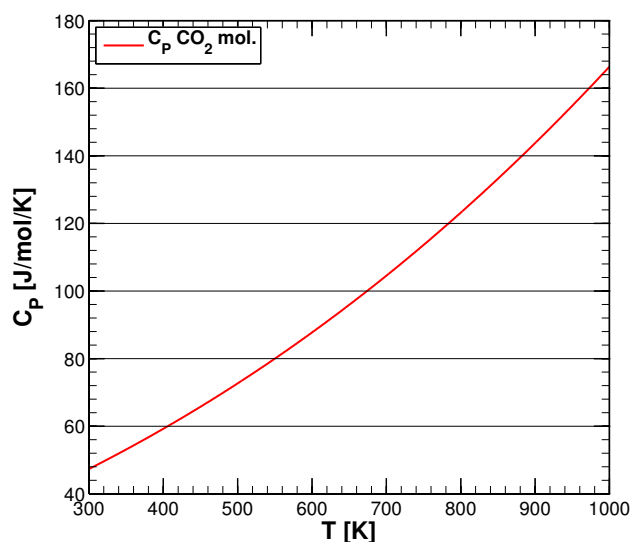


FIG. IV.16 – C_P MOLAIRE DU CO_2 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 1000K

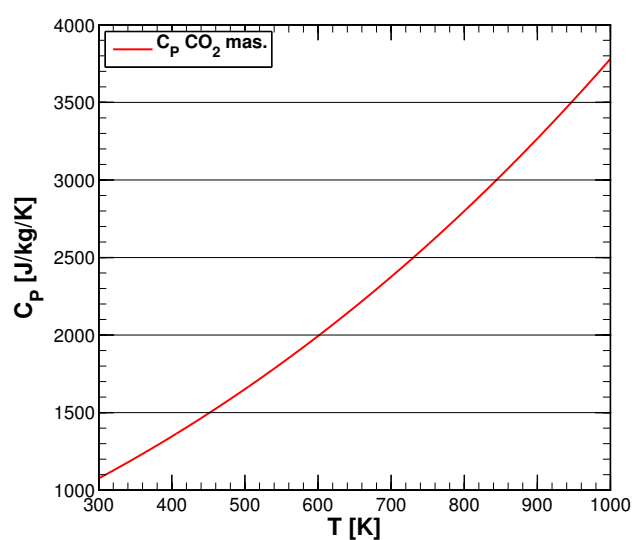


FIG. IV.17 – C_P MASSIQUE DU CO_2 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 1000K

De la même manière que pour le mélange gazeux de pyrolyse, des polynômes d'ajustement sont utilisés pour la conductivité thermique et la viscosité dynamique du CO_2 entre 300K et 600K :

$$\begin{cases} k_{CO_2} = -8.01 \times 10^{-3} + 8.28 \times 10^{-5}T \text{ [W/m/K]} \\ \mu_{CO_2} = 2.19 \times 10^{-6} + 4.33 \times 10^{-8}T \text{ [Pa.s]} \end{cases} \quad (\text{IV.40})$$

$$(\text{IV.41})$$

Les fonctions k_{CO_2} et μ_{CO_2} sont tracées en fonction de la température en figure IV.18 et IV.19.

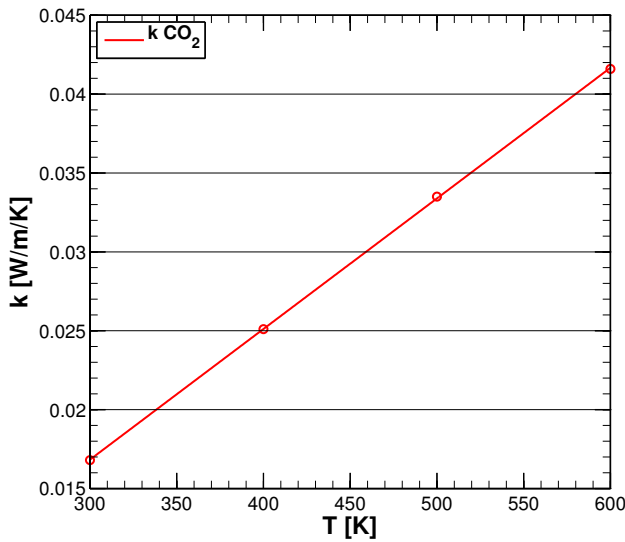


Fig. IV.18 – CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU CO_2 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 600K

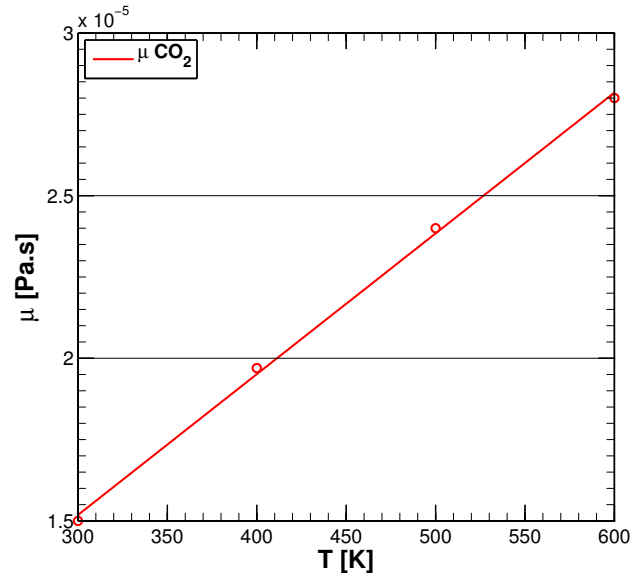


Fig. IV.19 – VISCOSITÉ DYNAMIQUE DU CO_2 EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ENTRE 300K ET 600K

5 Capacité calorifique des constituants de la phase solide

La caractérisation par méthode inverse des propriétés thermiques du T700M21 à l'état vierge et pyrolysé a permis de caractériser la capacité calorifique du matériau entre 273K et 353K (cf. 1.1 du chapitre V - Étude de la dégradation du composite T700M21 pour une présentation de la méthode). À partir de la connaissance de la capacité calorifique des fibres de carbone grâce à des données issues de sources bibliographiques, il a été possible d'évaluer celle des autres constituants solides, c'est-à-dire la résine vierge et le *char*.

5.1 Capacité calorifique des fibres de carbone T700

L'étude de Pradere et al. [79] a montré que pour différents types de fibres de carbone (PAN-based, pitch-based), les caractérisations expérimentales de capacité calorifique étaient très proches des valeurs du graphite pur. La figure IV.20 montre les caractérisations expérimentales du composé graphite pur issues de [79] sur une gamme de température allant de 210K à 3800K. L'écart relatif sur la plage de recoupement est inférieur à 5%.

À partir de ces valeurs expérimentales de capacité calorifique, il a été possible d'évaluer un polynôme d'ajustement (cf. Fig. IV.20) sur une gamme de température adaptée aux flux mis en jeu, c'est-à-dire entre 300K et 1500K. La capacité calorifique des fibres de carbone T700 est donnée par le polynôme suivant :

$$C_{P_f} = -363.2 + 4.38T - 2.91 \times 10^{-3}T^2 + 6.59 \times 10^{-7}T^3 [J/kg/K] \quad (IV.42)$$

où la température est en Kelvin.

5.2 Capacité calorifique de la résine époxy M21

La caractérisation par méthode inverse de la capacité calorifique du T700M21 à l'état vierge en fonction de la température a permis d'évaluer :

$$C_{P_r} = -295.77 + 3.695T [J/kg/K] \quad (IV.43)$$

sur la gamme de température [293K, 373K]. Il est possible d'évaluer la capacité calorifique de la résine M21, noté C_{P_m} , grâce à l'estimation de C_{P_f} donnée à l'équation IV.42 et de la loi d'homogénéisation de la capacité calorifique dont on rappelle l'expression :

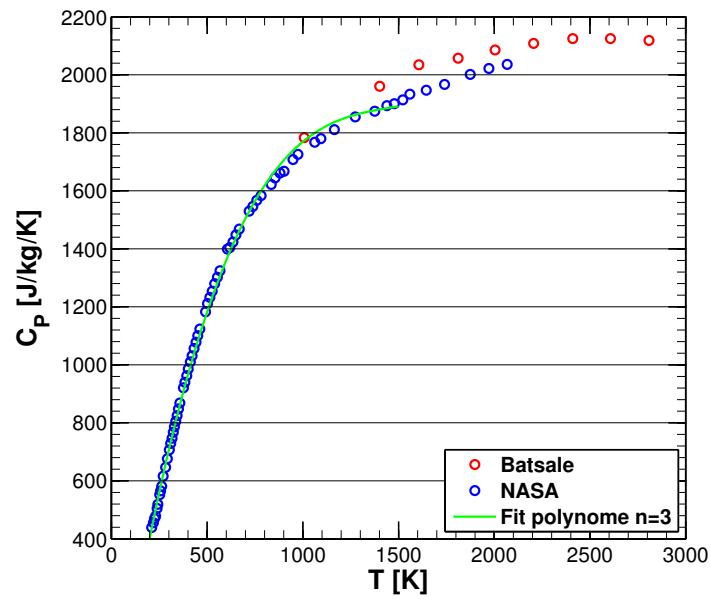


FIG. IV.20 – C_P DU GRAPHITE PUR ISSUS DE CARACTÉRISATIONS EXPÉRIMENTALES [79] ET DU POLYNÔME D'AJUSTEMENT D'ORDRE 3 ASSOCIÉ

$$C_P = \sum_{i=1}^I Y_i C_{P_i} \quad (\text{IV.44})$$

À l'état vierge, on peut considérer $Y_g = 0$ et on a alors $Y_f = 0.656$ et $Y_m = 0.344$. La figure IV.21 montre la capacité calorifique du composite T700M21 à l'état vierge, des fibres T700 évalué grâce à l'équation IV.42 et de la résine M21 suivant la loi d'homogénéisation de l'équation IV.44. La capacité calorifique de la résine M21 peut être approchée par une fonction linéaire de la température, telle que :

$$C_{P_m} = -743.64 + 5.82T [J/kg/K] \quad (\text{IV.45})$$

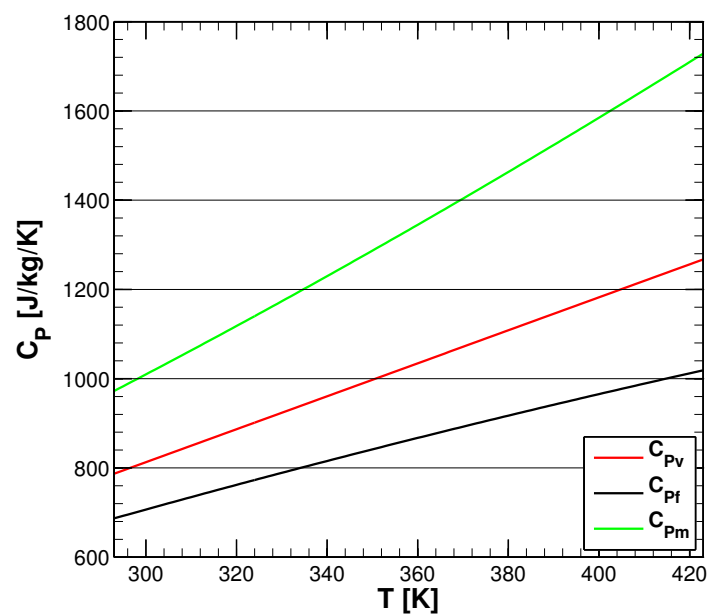


FIG. IV.21 – C_P DU T700M21 À L'ÉTAT VIERGE, DES FIBRES T700 ET DE LA RÉSINE M21 ENTRE 293K ET 423K

5.3 Capacité calorifique du *char* issu de la pyrolyse de la résine M21

De même que pour le matériau dégradé, la caractérisation par méthode inverse des propriétés thermiques a permis d'évaluer la capacité calorifique globale d'un échantillon préalablement pyrolysé sur une plage de température allant de 293K à 423K :

$$C_{P_p} = -379.71 + 4.415T [J/kg/K] \quad (IV.46)$$

En considérant qu'à l'état pyrolysé la fraction massique de gaz est toujours négligeable ($Y_g = 0$), on a $Y_f = 0.912$ et $Y_c = 8.8 \times 10^{-2}$ (cf. Tab. IV.3). La valeur de capacité calorifique du *char* sur cette plage de température vaut alors :

$$C_{P_c} = -1045.9 + 8.232T [J/kg/K] \quad (IV.47)$$

La figure IV.22 montre les polynômes de C_P du T700M21 à l'état pyrolysé, des fibres et du *char* entre 293K et 423K.

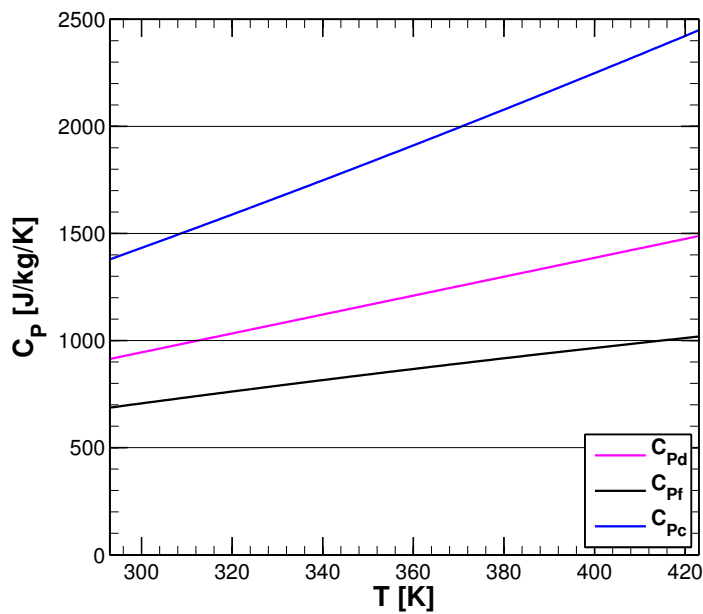


FIG. IV.22 – C_P DU T700M21 À L'ÉTAT DÉGRADÉ PYROLYSÉ, DES FIBRES T700 ET DU *char* ENTRE 293K ET 423K

6 Approche d'homogénéisation de la conductivité thermique multi-constituants

Les valeurs de conductivités thermiques mesurables expérimentalement sont celles du composite à l'état vierge ou un des états dégradés. Malheureusement, les caractérisations de conductivité thermique dans des états fortement dégradés sont difficilement réalisables expérimentalement, notamment lorsque l'état du matériau s'approche de celui des fibres nues puisque la tenue mécanique de celui-ci n'est plus assurée. De plus, les caractérisations expérimentales de conductivité dans différents états de dégradations intermédiaires en fonction de la température ne peuvent être réalisées par des méthodes classiques car il faudrait tenir compte de l'avancement des réactions si celles-ci sont activées. Il est tout de même possible de caractériser la conductivité thermique d'un matériau dans un état dégradé intermédiaire à des températures suffisamment basses pour éviter tout avancement des réactions de pyrolyse et d'oxydation.

Il a été vu dans I - Étude bibliographique en section 2.3.2 les différentes méthodes d'homogénéisation des conductivités thermiques des matériaux composites en décomposition. La nouvelle approche développée ici propose d'exprimer le tenseur de conductivité thermique du matériau \underline{k}^* en fonction uniquement des fractions volumiques de chaque espèce et de la température. L'idée développée dans cette section est de proposer une homogénéisation de Mori-Tanaka multi-constituants du matériau en décomposition faisant apparaître plusieurs types d'inclusions dont l'influence sur la conductivité thermique évolue en fonction de la fraction volumique de chacun des constituants.

Diverses lois classiques d'homogénéisation de conductivité thermique, basées sur des considérations analytiques ou empiriques, existent dans la littérature et permettent de tenir compte des effets d'inclusions de forme définies dans un milieu continu. Cependant, la plupart de ces lois peuvent être reformulées suivant la méthode d'homogénéisation de Mori-Tanaka. Une approche par combinaison de ces différentes lois a été proposée dans un premier temps mais la méthode Mori-Tanaka multi-constituant a été retenue car elle permet de n'utiliser qu'une seule technique et de justifier son utilisation par la présence d'un milieu englobant tout au long de la dégradation du matériau.

6.1 Mori-Tanaka multi-constituants généralisé

Le modèle de Mori-Tanaka est initialement développé pour homogénéiser les propriétés mécaniques élastiques d'un matériau constitué d'une phase continue et d'inclusions ellipsoïdales. La reformulation de Benveniste [80] du schéma original de Mori-Tanaka [81] étend son application à toute propriété du matériau, dont la conductivité thermique, dans un mélange hétérogène constitué d'une phase continue, indiquée o , et d'une phase dispersée formée d'inclusions ellipsoïdales. Cette formulation peut être étendue au cas multi-phases, où chaque phase (continue ou dispersée) de ce mélange est indiquée p .

Suivant l'hypothèse classique évoquée à la section 4.1 du chapitre II - Un modèle de dégradation thermo-chimique, la conduction thermique locale dans le matériau s'exprime pour chaque phase par une loi de Fourier :

$$\vec{\Phi}_p = -k_p \vec{\nabla} T \quad (\text{IV.48})$$

Suivant la linéarité du problème, le gradient thermique local peut s'exprimer en tout point en fonction du gradient thermique moyen $\langle \vec{\nabla} T \rangle$ par une application linéaire $\underline{\underline{A}}$:

$$\vec{\nabla} T = \underline{\underline{A}} \cdot \langle \vec{\nabla} T \rangle \quad (\text{IV.49})$$

Cette application linéaire peut être étendue aux moyennes intrinsèques des gradients de température, telle que :

$$\langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p = \underline{\underline{A}}_p \cdot \langle \vec{\nabla} T_o \rangle^o \quad (\text{IV.50})$$

où ces moyennes intrinsèques s'expriment dans un volume élémentaire représentatif V :

$$\langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p = \frac{1}{V_p} \int_V \vec{\nabla} T_p dV \quad (\text{IV.51})$$

Hatta et Taya [82] ont montré que les applications linéaires $\underline{\underline{A}}_p$ pouvaient s'exprimer de la manière suivante :

$$\underline{\underline{A}}_p = \left(\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{S}}_p \frac{k_o - k_p}{k_o} \right)^{-1} \quad (\text{IV.52})$$

en supposant que les conductivités des phases o et p soient isotropes et où $\underline{\underline{S}}_p$ est le pseudo-tenseur d'Eshelby de la phase p , dont la valeur dépend uniquement de la forme des ellipsoïdes de la phase dispersée p . Il est important de noter que $\underline{\underline{S}}_o = 0$, et donc $\underline{\underline{A}}_o = \underline{\underline{I}}$. Pour toute phase p continue, le pseudo-tenseur d'Eshelby vaut $\underline{\underline{S}}_p = 0$.

Dans le volume de contrôle V , le gradient moyen de température peut être décrit en fonction des moyennes intrinsèques des phases présentes, tel que :

$$\langle \vec{\nabla} T \rangle = \sum_{p=1}^P \varphi_p \langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p \quad (\text{IV.53})$$

En intégrant l'équation IV.50 dans l'expression de $\langle \vec{\nabla} T \rangle$, on obtient :

$$\langle \vec{\nabla} T \rangle = \left(\sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p A_p}} \right) \cdot \langle \vec{\nabla} T_o \rangle^o \quad (\text{IV.54})$$

On exprime la moyenne intrinsèque du gradient de chaque phase en fonction du gradient moyen en réintégrant l'équation IV.50 dans cette dernière expression :

$$\langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p = \underline{\underline{A_p}} \left(\sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p A_p}} \right)^{-1} \cdot \langle \vec{\nabla} T \rangle \quad (\text{IV.55})$$

Suivant l'hypothèse d'homogénéité des phases, la loi de Fourier peut être étendue aux moyennes intrinsèques de chaque phase :

$$\langle \vec{\Phi}_p \rangle^p = -k_p \langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p \quad (\text{IV.56})$$

Le flux conductif moyen de l'ensemble des phases peut alors s'exprimer tel que :

$$\langle \vec{\Phi} \rangle = \sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p}} \langle \vec{\Phi}_p \rangle^p = - \sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p k_p}} \langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p \quad (\text{IV.57})$$

En remplaçant $\langle \vec{\nabla} T_p \rangle^p$ par l'expression établie à l'équation IV.55, on obtient une relation directe entre le flux conductif moyen et le gradient de température moyen :

$$\langle \vec{\Phi} \rangle = - \left(\sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p k_p A_p}} \right) \left(\sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p A_p}} \right)^{-1} \cdot \langle \vec{\nabla} T \rangle \quad (\text{IV.58})$$

On retrouve ainsi l'expression d'un tenseur de conductivité apparente du matériau à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif constitué d'un ensemble de phases dispersées dans une phase continue o :

$$\boxed{\langle \vec{\Phi} \rangle = -\underline{\underline{k^*}} \cdot \langle \vec{\nabla} T \rangle \quad \text{où} \quad \underline{\underline{k^*}} = \left(\sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p k_p A_p}} \right) \left(\sum_{p=1}^P \underline{\underline{\phi_p A_p}} \right)^{-1}} \quad (\text{IV.59})$$

6.2 Expression du pseudo-tenseur d'Eshelby

En supposant les conductivités thermiques et les fractions volumiques des phases continues et dispersées connues, il ne reste plus qu'à exprimer les matrices de concentration $\underline{\underline{A_p}}$, et par conséquent le pseudo-tenseur d'Eshelby $\underline{\underline{S_p}}$, pour calculer le tenseur équivalent $\underline{\underline{k^*}}$ du matériau. Le pseudo-tenseur d'Eshelby $\underline{\underline{S_p}}$ appliqué au problème de conduction thermique est établi pour des inclusions ellipsoïdales de demi-axes a_1, a_2, a_3 suivant l'expression :

$$S_{p_{ij}} = \frac{a_1 a_2 a_3}{4} \frac{\partial}{\partial x_i \partial x_j} \int_0^\infty \left(\frac{x_1^2}{a_1^2 + s} + \frac{x_2^2}{a_2^2 + s} + \frac{x_3^2}{a_3^2 + s} \right) \frac{1}{\Delta s} ds \quad (\text{IV.60})$$

avec :

$$\Delta s = \sqrt{(a_1^2 + s)(a_2^2 + s)(a_3^2 + s)} \quad (\text{IV.61})$$

Si tous les demi-axes sont dirigés dans le repère $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ de définition du tenseur $\underline{\underline{S_p}}$, tous les termes extra-diagonaux $S_{p_{ij}}$ avec $i \neq j$ sont nuls. On a alors la relation $S_{p_{11}} + S_{p_{22}} + S_{p_{33}} = 1$ sur les termes diagonaux du tenseur. Dans certains cas particuliers d'ellipsoïdes, le pseudo-tenseur d'Eshelby s'écrit :

- pour une sphère, $a_1 = a_2 = a_3$:

$$S_{p_{11}} = S_{p_{22}} = S_{p_{33}} = \frac{1}{3} \quad (\text{IV.62})$$

- pour un cylindre de section circulaire, $a_1 = \infty$ et $a_2 = a_3$:

$$S_{p11} = 0 \quad \text{et} \quad S_{p22} = S_{p33} = \frac{1}{2} \quad (\text{IV.63})$$

- pour un plan d'épaisseur a_3 , $a_1 = a_2 = \infty$:

$$S_{p11} = S_{p22} = 0 \quad \text{et} \quad S_{p33} = 1 \quad (\text{IV.64})$$

- pour un disque extrudé (*penny-shaped*), $a_1 \ll a_2 = a_3$:

$$S_{p11} = 1 - \frac{\pi a_1}{2 a_2} \quad \text{et} \quad S_{p22} = S_{p33} = \frac{\pi a_1}{4 a_2} \quad (\text{IV.65})$$

Il est important de noter que ces formes particulières du pseudo-tenseur d'Eshelby permettent de calculer des conductivités semblables à certaines corrélations analytiques de la littérature :

- le tenseur de conductivité thermique de **deux phases continues** dans le matériau ($S_{\text{ep}} = 0$) homogénéisé par la méthode de Mori-Tanaka est similaire à un modèle parallèle (ou loi des mélanges) isotrope.
- le tenseur de conductivité équivalent à une phase continue coupée par des **inclusions de type plan** est équivalent au modèle série dans la direction normale au plan et au modèle parallèle dans les autres directions.
- le tenseur de conductivité équivalent d'un matériau contenant des **inclusions sphériques** revient à exprimer la corrélation classique de Maxwell
- le tenseur de conductivité équivalent d'un matériau contenant des **inclusions cylindriques** est similaire à la corrélation de Halpin-Tsai

La figure IV.23 montre la conductivité relative d'un matériau par rapport à celle de sa phase continue, avec un rapport 1/100 pour la conductivité de la phase dispersée, suivant différentes lois d'homogénéisation classiques (Série, Parallèle, Maxwell, Halpin-Tsai, Géométrique) ainsi que leur équivalent en formulation Mori-Tanaka.

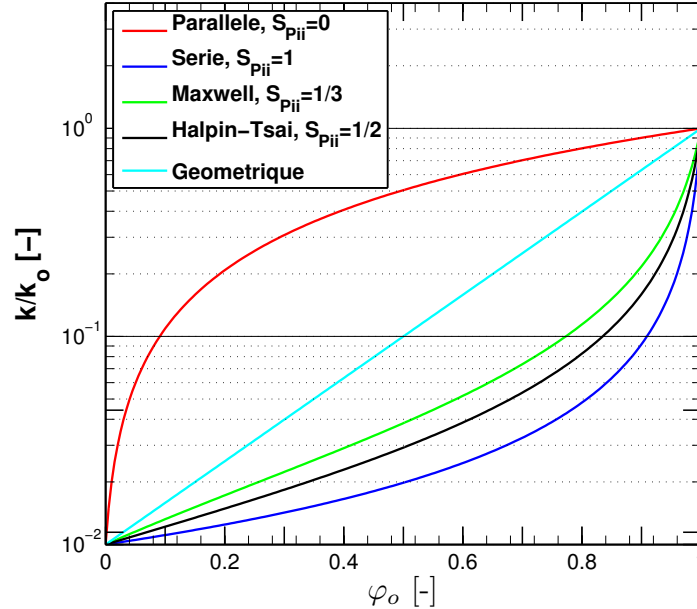


FIG. IV.23 – CONDUCTIVITÉS THERMIQUES RELATIVES k/k_o EN FONCTION DE LA FRACTION VOLUMIQUE ϕ_o POUR DIFFÉRENTES LOIS D'HOMOGENÉISATION

6.3 Application à l'échelle du stratifié de T700M21

À partir de la méthode d'homogénéisation généralisée de Mori-Tanaka, on exprime le tenseur de conductivité thermique à l'échelle du stratifié du T700M21. On revient à une forme de tenseur diagonal (milieu orthotrope) où \vec{x} est la direction longitudinale des fibres, \vec{y} la direction transverse dans le plan et \vec{z} la direction hors-plan (suivant l'épaisseur du matériau), tel que :

$$\underline{k}_{pli}^* = \begin{bmatrix} k_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & k_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & k_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.66})$$

La description *fibres – matrice – char – gaz* est conservée pour appliquer l'homogénéisation de Mori-Tanaka. Cependant, une des hypothèses majeures à vérifier est que l'on puisse considérer qu'il existe un milieu englobant continu, indicé o . Cette hypothèse est bien sûr valable à l'état vierge puisque le milieu englobant est la matrice. Mais si la matrice disparaît suite aux réactions de dégradation, l'hypothèse de milieu englobant n'est plus vérifiée. Afin de respecter cette condition, une double homogénéisation de Mori-Tanaka est appliquée, d'une part sur le milieu *matrice – char – gaz* pour former le milieu englobant que l'on indice o , et d'autre part entre ce milieu englobant et les fibres.

L'homogénéisation du milieu englobant o s'exprime de la manière suivante :

$$\underline{k}_o = \frac{1}{(1 - \varphi_f)^2} \left(\varphi_m \underline{k}_m \underline{I} + \varphi_c \underline{k}_c \underline{A}_c + \varphi_g \underline{k}_g \underline{A}_g \right) \left(\varphi_m \underline{I} + \varphi_c \underline{A}_c + \varphi_g \underline{A}_g \right)^{-1} \quad (\text{IV.67})$$

et le tenseur équivalent du stratifié T700M21 est :

$$\underline{k} = \left(\varphi_o \underline{k}_o + \varphi_f \underline{k}_f \underline{A}_f \right) \left(\varphi_o \underline{I} + \varphi_f \underline{A}_f \right)^{-1} \quad \text{où} \quad \underline{A}_f = \left(\underline{I} - \underline{S}_f \underline{k}_o^{-1} \left(\underline{k}_o - \underline{k}_f \underline{I} \right) \right)^{-1} \quad (\text{IV.68})$$

Le type d'inclusions considéré pour les fibres de carbone est de type cylindres alignés dans la direction \vec{x} . On rappelle que l'homogénéisation de Mori-Tanaka n'est valable que si les inclusions, dans ce cas les fibres, ne sont pas coïncidentes. Si l'on considère que les fibres sont toutes dans la direction particulière \vec{x} et que certaines d'entre elles sont en contact sans disposition particulière (aspect de contact aléatoire), alors cela équivaut au cas de cylindres sans contact. Concernant le milieu englobant, différentes configurations d'inclusions ont été testées et sont présentées dans les sections ci-après.

6.3.1 Description isotrope du milieu englobant

Dans un premier temps, on cherche à décrire le milieu englobant *matrice – char – gaz* par un milieu isotrope, en considérant :

- la matrice m comme la phase continue du milieu
- la phase gazeuse g comme un ensemble de pores sphériques parfaits et sans contacts. Bien que ces hypothèses ne soient pas valables à l'échelle microscopique, s'il y a un aspect aléatoire des inclusions (taille, forme et contact), cela revient à considérer des inclusions de sphères idéalisées⁴.
- la phase *char* c comme une phase continue du composite.

La figure IV.24 schématise la représentation de Mori-Tanaka de la double homogénéisation fibres / milieu englobant puis *matrice – char – gaz* en un milieu englobant isotrope.

Une optimisation par la méthode des moindres carrés suivant un algorithme de Levenberg-Marquardt permet de déterminer les polynômes de conductivité thermique des différents constituants du matériau T700M21 satisfaisant au mieux aux valeurs de conductivités apparentes mesurées en fonction de la température entre 293K et 353K à l'état vierge et à l'état pyrolysé. Les valeurs de conductivité de la phase gazeuse sont connues grâce à la détermination des propriétés équivalentes des gaz de décomposition à l'état pyrolysé (cf. section 4.1). Les valeurs de conductivité thermique des différents constituants résultant de cette optimisation sont tracées en fonction de la température en figure IV.25a, IV.25b et IV.25c, dont les polynômes du premier ordre fonction de la température sont :

$$\begin{cases} k_f = -1.320 + 3.57 \times 10^{-2} T \text{ W/m/K} & (\text{IV.69}) \\ k_m = 7.01 \times 10^{-2} + 3.44 \times 10^{-4} T \text{ W/m/K} & (\text{IV.70}) \\ k_c = 7.299 + 3.47 \times 10^{-2} T \text{ W/m/K} & (\text{IV.71}) \end{cases}$$

où T est en Kelvin.

4. Cette hypothèse est valable pour tout ensemble d'inclusions sans directions privilégiées. Si $S_{ii} = S_{jj}$, $S_{ij} = 0$ pour $i \neq j$ et $S_{11} + S_{22} + S_{33} = 1$, alors $S_{ii} = 1/3$. On retrouve le tenseur d'Eshelby des inclusions sphériques.

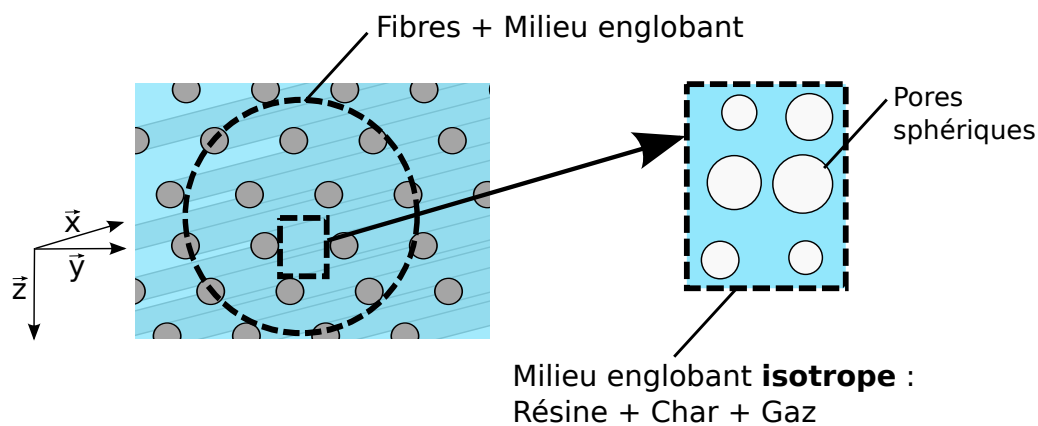


FIG. IV.24 – SCHÉMA D'HOMOGÉNÉISATION DE MORI-TANAKA DU T700M21 EN DÉCOMPOSITION AVEC MILIEU ENGLOBANT ISOTROPE

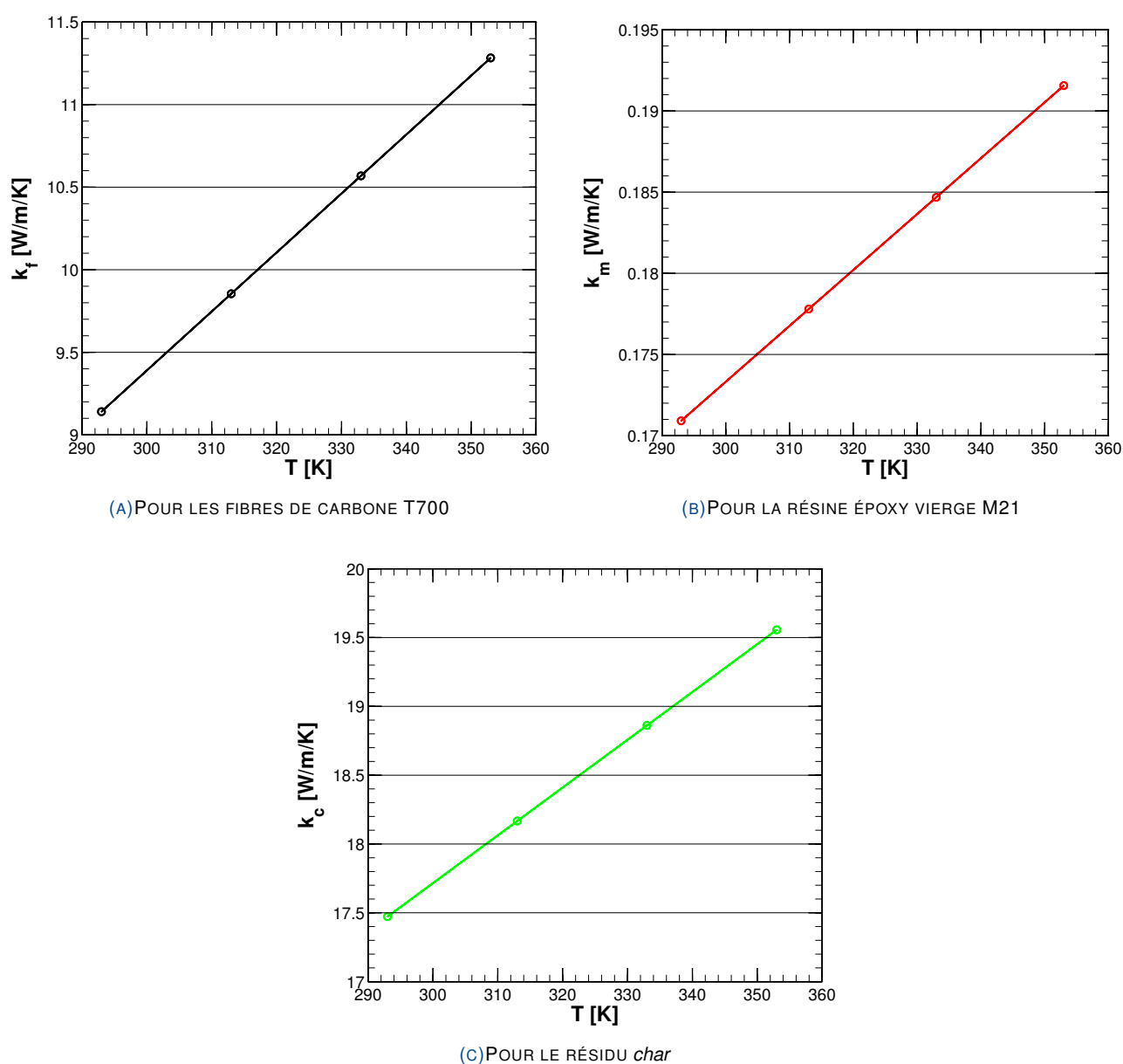


FIG. IV.25 – VALEURS OPTIMISÉES DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DES CONSTITUANTS DU T700M21 ENTRE 293K ET 353K

Les écarts entre les valeurs brutes issues des caractérisations thermiques du T700M21 (dont les valeurs en structure UD sont utilisées) à l'état vierge et à l'état dégradé sont tracés en figure IV.26a pour les conductivités longitudinales et en

figure IV.26b pour les conductivités hors-plan. On peut remarquer un écart faible entre les mesures et les valeurs optimisées sauf pour les valeurs transverses de l'état dégradé. Cette constatation est cohérente puisqu'il n'est pas possible d'avoir des valeurs de conductivité thermique qui augmentent dans le sens longitudinal au cours de la dégradation et qui décroissent dans le sens hors-plan avec une description isotrope du milieu englobant. Cela implique que les inclusions apparaissant lors de la dégradation (*char* et *gaz*) ont une direction privilégiée de conduction de la chaleur. On peut aussi remarquer que les valeurs de conductivité thermique des fibres de carbone et de la résine époxy sont dans un ordre de grandeur similaire aux différentes valeurs recueillies dans la littérature. Les valeurs de conductivité estimée du *char* sont cependant importantes compte tenu que ce constituant est produit à partir de la transformation de la résine. Cependant, les valeurs de conductivité thermique longitudinale en état pyrolysé impliquent, selon la borne supérieure de Voigt, que les valeurs de k_c soit supérieures aux autres constituants.

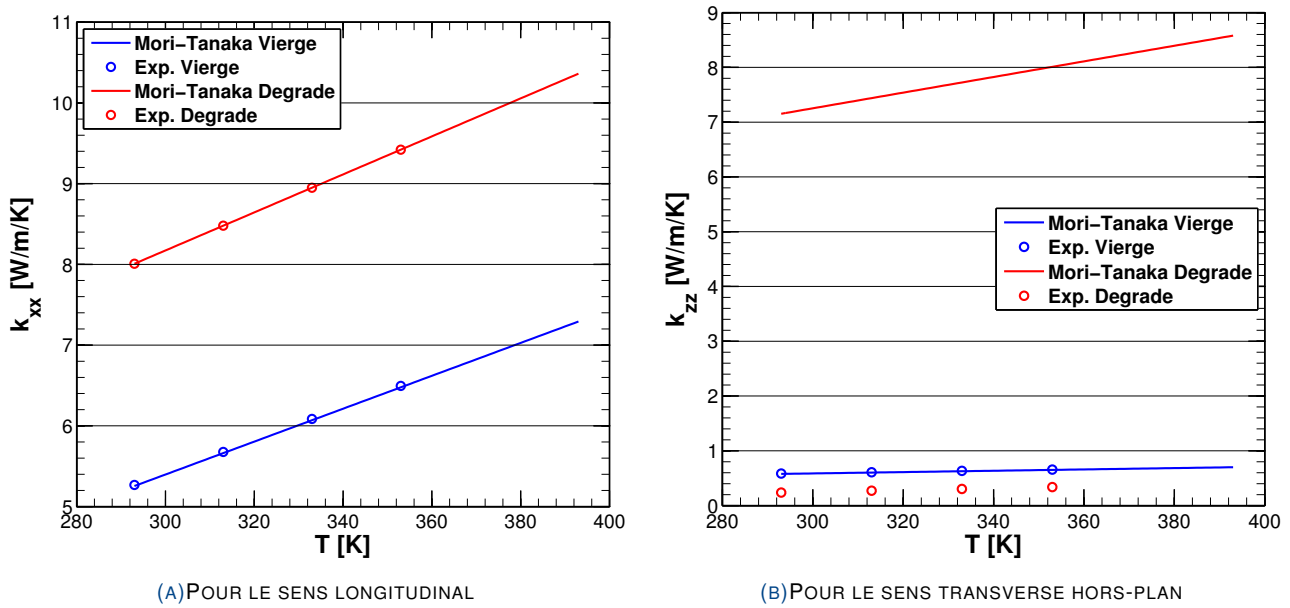


FIG. IV.26 – VALEURS OPTIMISÉES DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE APPARENTE DU T700M21 COMPARÉES AUX MESURES EXPÉRIMENTALES ENTRE 293K ET 353K À L'ÉTAT VIERGE ET DÉGRADÉ

6.3.2 Description orthotrope “penny-shaped” du milieu englobant

Le milieu englobant *matrice – char – gaz* doit être décrit à l'aide d'inclusions ellipsoïdales favorisant les transferts de chaleurs dans le plan et diminuant ceux-ci suivant la direction \vec{z} . Des types d'inclusions “penny-shaped” sont considérés pour les constituants *gaz* et *char*. Ces inclusions peuvent être vues comme des micro-cracks se propageant dans les directions normales à l'épaisseur du matériau. La figure IV.27 schématise la représentation de Mori-Tanaka de cette nouvelle double homogénéisation avec un milieu englobant orthotrope.

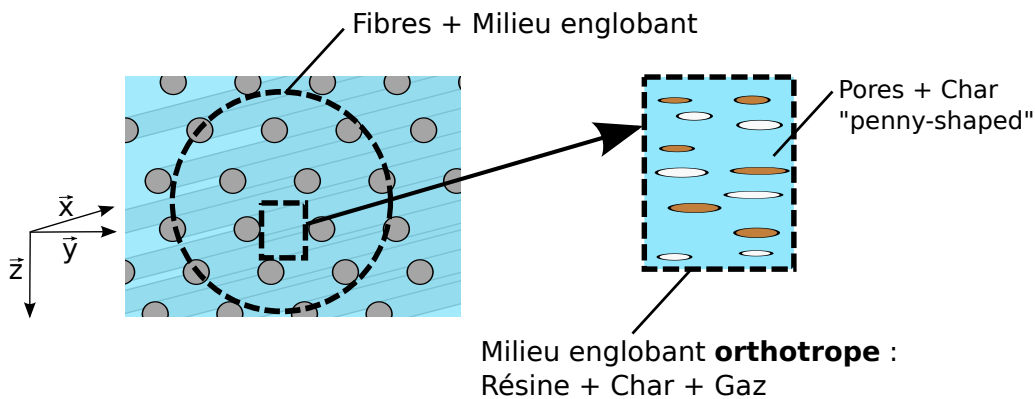


FIG. IV.27 – SCHÉMA D'HOMOGÉNÉISATION DE MORI-TANAKA DU T700M21 EN DÉCOMPOSITION AVEC MILIEU ENGLOBANT ORTHOTROPE

Le pseudo tenseur d'Eshelby des inclusions "penny-shaped" orientées suivant \vec{z} est tel que :

$$S_{p11} = S_{p22} = \frac{\pi}{4}\gamma_p \quad \text{et} \quad S_{p33} = 1 - \frac{\pi}{2}\gamma_p \quad (\text{IV.72})$$

avec γ le rapport épaisseur/diamètre des inclusions. Dans l'étape d'optimisation des valeurs de conductivités thermiques des constituants, celles des fibres et de la résine sont fixées aux valeurs précédemment déterminées. L'optimisation est basée uniquement sur la conductivité thermique du *char* et des paramètres γ des inclusions *char* et *gaz*. Les valeurs optimisées de conductivité thermique du *char* sont tracées en figure IV.28 et les rapports γ ainsi que le polynôme du premier ordre de la conductivité thermique du *char* sont :

$$\begin{cases} \gamma_c = 7.44 \times 10^{-3} & \text{et} & \gamma_g = 7.50 \times 10^{-3} \\ k_c = 12.04 + 2.45 \times 10^{-2} T \text{ W/m/K} \end{cases} \quad (\text{IV.73})$$

$$(\text{IV.74})$$

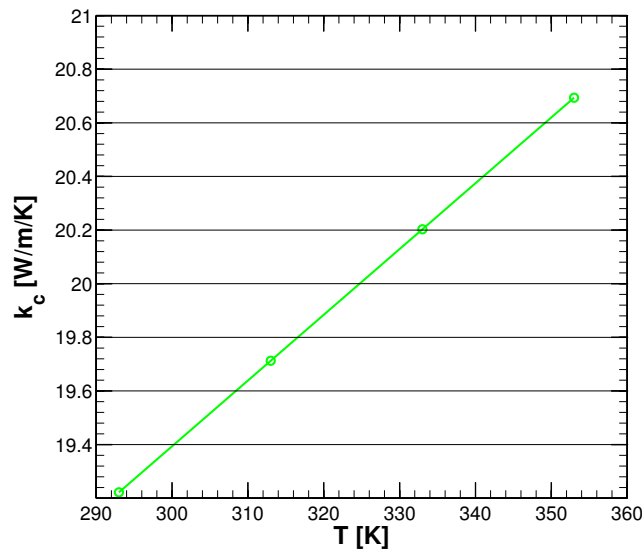


FIG. IV.28 – VALEURS OPTIMISÉES DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DU *char* ENTRE 293K ET 353K POUR L'HOMOGENÉISATION "PENNY-SHAPED"

Les conductivités thermiques équivalentes, comparés aux valeurs expérimentales entre 293K et 353K, sont tracées en figure IV.29a pour les conductivités longitudinales et en figure IV.29b pour les conductivités transverses hors-plan. On remarque que les valeurs de conductivités thermiques ont augmenté dans le sens longitudinal, grâce à une conductivité thermique du *char* élevée, et diminué dans le sens hors-plan par l'effet des inclusions "penny-shaped". Il est important de noter que l'augmentation de conductivité au cours de la dégradation dans le sens longitudinal fait que la conductivité du *char* doit toujours être supérieure à celle du matériau, quelle que soit la méthode d'homogénéisation proposée.

6.3.3 Évolution des conductivités thermiques au cours de la dégradation du T700M21

Les figures IV.30a et IV.30b montrent la reconstruction des valeurs de conductivité apparente du matériau suivant une courbe de dégradation type ATG à vitesse de chauffe $\beta = 5K/min$ pour une dégradation sous argon, reconstituée grâce aux paramètres déterminées à la section 1. De même, les figures IV.31a et IV.31b montrent ces valeurs de conductivité apparente dans les mêmes conditions sous atmosphère air. La troisième réaction de dégradation sous air (oxydation des fibres) n'a pas été reconstruite car la notion de conductivité homogénéisée du matériau n'est plus valable. En effet, on se place dans un cas non-homogénéisable à l'échelle macroscopique par un volume élémentaire représentatif puisque les mécanismes en jeu lors de cette dernière décomposition sont en surface du matériau (mécanisme d'ablation).

On remarque que pour les conductivités longitudinales, l'évolution de cette propriété est globalement fonction linéaire de la température malgré les variations des proportions volumiques des constituants résine, *char* et gaz. Cependant, les conductivités thermiques hors-plan subissent d'importantes baisses lors des réactions de pyrolyse et d'oxydation du *char*. Il est important de noter que cette chute de conductivité au passage de réactions de dégradation a pu être observée sur d'autres types de composite [43] (cf. Fig. I.17). La méthode d'homogénéisation présentée ici permet d'évaluer l'ensemble du tenseur de conductivité thermique à tout instant à partir des seules connaissances de la température locale du matériau et des fractions volumiques des constituants.

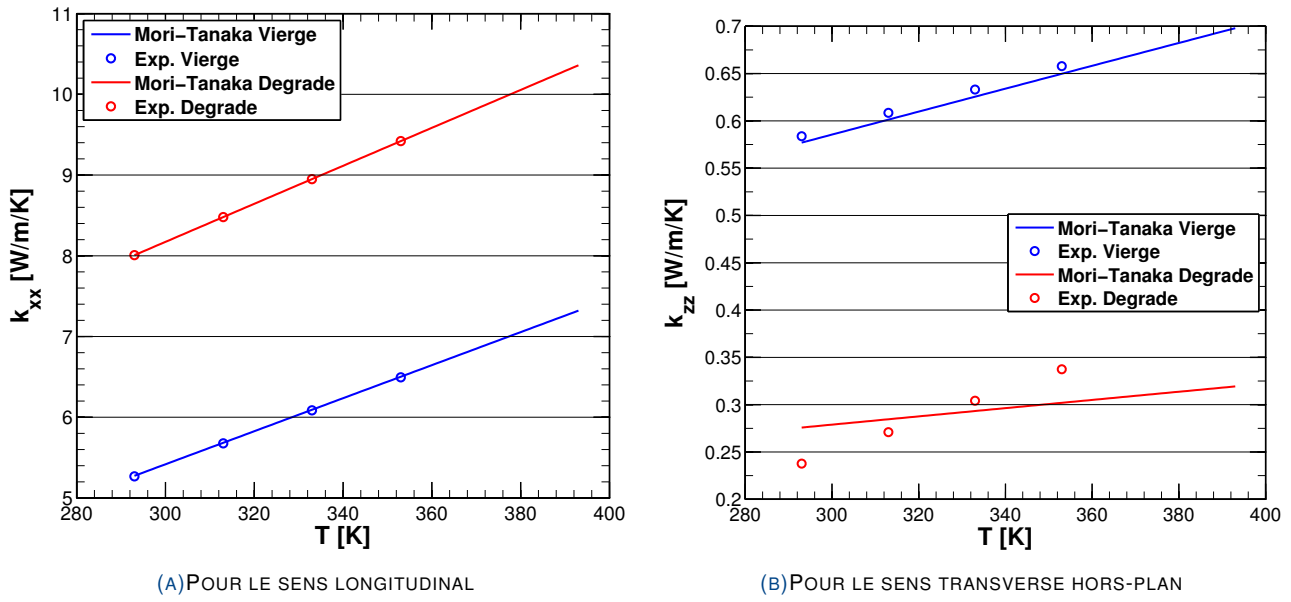


FIG. IV.29 – VALEURS OPTIMISÉES DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE APPARENTE DU T700M21 COMPARÉES AUX MESURES EXPÉRIMENTALES ENTRE 293K ET 353K À L'ÉTAT VIERGE ET DÉGRADÉ PAR HOMOGÉNÉISATION TYPE "PENNY-SHAPED" DU MILIEU ENGLOBANT

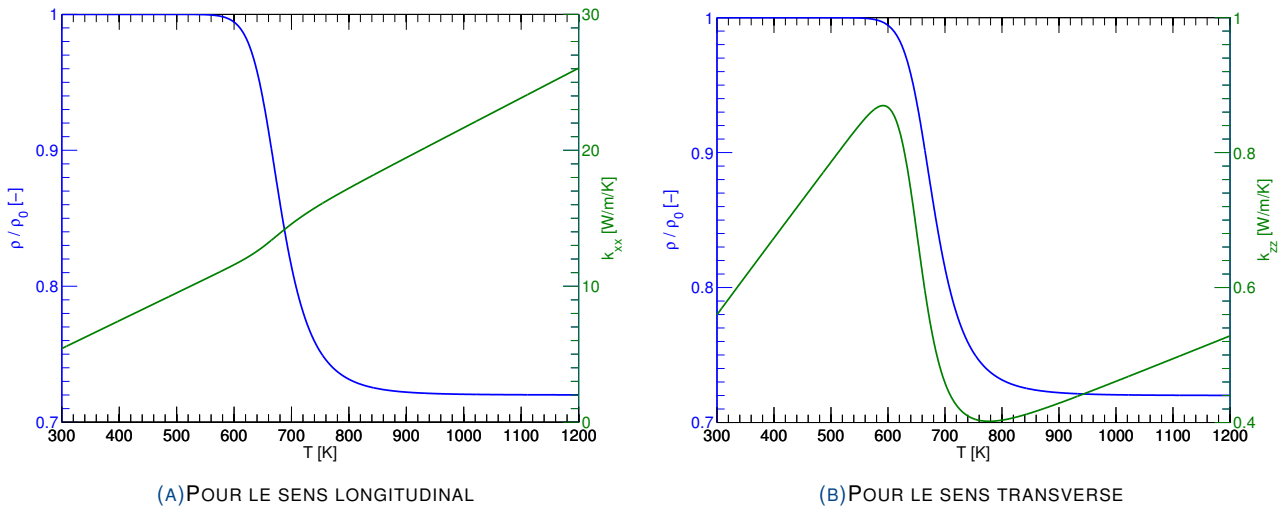


FIG. IV.30 – CONDUCTIVITÉ THERMIQUE APPARENTE DU T700M21 DE L'ÉTAT VIERGE VERS L'ÉTAT DÉGRADÉ SUIVANT UNE COURBE TYPE ATG À $\beta = 5K/min$ SOUS ARGON

En vue d'intégrer ces propriétés dans un modèle 2D-axisymétrique pour les stratifiés quasi-isotropes, le tenseur $k_{=pli}^*$ est homogénéisé à l'échelle du stratifié. Ce tenseur quasi-isotrope, noté $k_{=iso}^*$, est identique quel que soit l'empilement considéré tant que le matériau peut être considéré comme formé de plusieurs empilements du type $[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]$, ce qui est le cas des échantillons de T700M21 étudiées par la suite. Le tenseur quasi-isotrope $k_{=iso}^*$ s'exprime alors :

$$k_{=iso}^* = \begin{bmatrix} \frac{k_{xx}+k_{yy}}{2} & 0 \\ 0 & k_{zz} \end{bmatrix}_{rz} \quad (IV.75)$$

où le premier coefficient représente la conductivité thermique dans la direction radiale \vec{r} et le second coefficient la conductivité thermique dans la direction hors-plan \vec{z} .

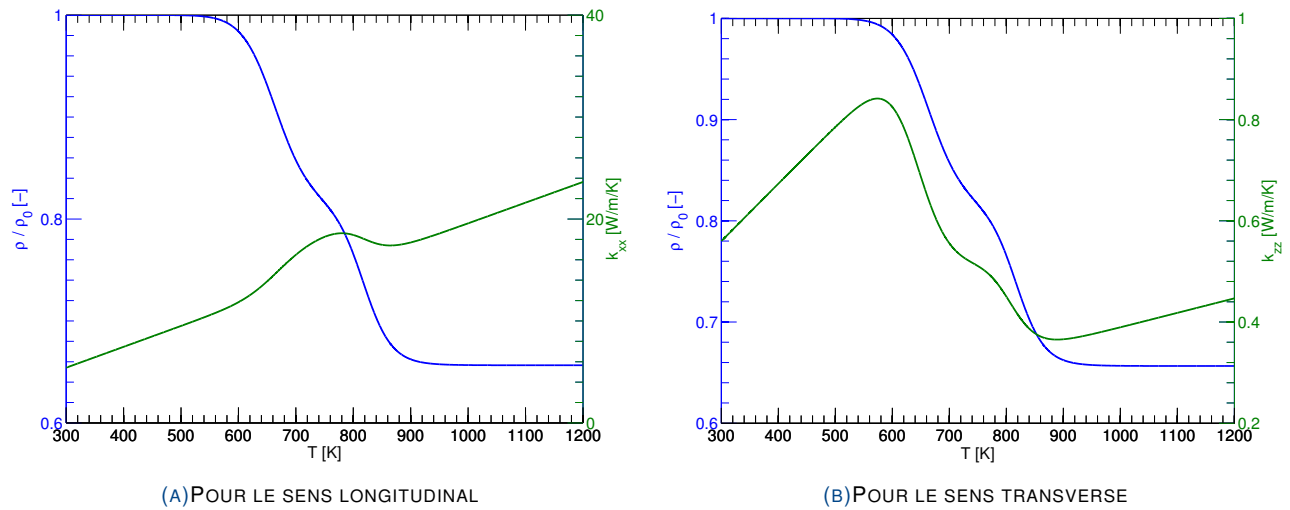


FIG. IV.31 – CONDUCTIVITÉ THERMIQUE APPARENTE DU T700M21 DE L'ÉTAT VIERGE VERS L'ÉTAT DÉGRADÉ SUIVANT UNE COURBE TYPE ATG À $\beta = 5K/min$ SOUS AIR

7 Propriétés radiatives globales de surface

L'émissivité du T700M21 a été caractérisée à l'état vierge et à l'état pyrolysé. L'émissivité globale du matériau est estimée grâce aux valeurs de réflectance hémisphérique mesurées sur un échantillon de matériau intégrées sur une bande spectrale allant de $3\mu m$ à $5\mu m$ afin d'avoir une mesure de propriété radiative globale. Même si l'hypothèse d'équilibre thermique avec le milieu extérieur n'est pas vérifiée, il est tout de même supposé que l'absorptivité globale est égale à l'émissivité globale du matériau ($\alpha = \epsilon$). Les valeurs d'émissivité à l'état vierge et à l'état pyrolysé sont estimées à :

$$\epsilon_v = 0.852 \quad \text{et} \quad \epsilon_p = 0.808 \quad (\text{IV.76})$$

La loi d'homogénéisation des propriétés radiatives d'un matériau composite en décomposition, telle que proposée dans le modèle de dégradation thermo-chimique développé au chapitre II - [Un modèle de dégradation thermo-chimique](#), correspond à une pondération en fraction volumique des constituants solides, c'est-à-dire une pondération en fraction d'aires de surfaces des constituants solides :

$$\epsilon = \frac{1}{\phi_s} \sum_{i=1}^I \phi_i \epsilon_i \quad \text{et} \quad i \in \{s\} \quad (\text{IV.77})$$

Les propriétés radiatives des constituants solides du T700M21 n'ont pas été caractérisées une à une et ces dernières n'ont pas été estimées à partir de données bibliographiques car elles sont fortement dépendantes du type de matériau et du procédé de fabrication, notamment pour les fibres de carbone [83]. On fait l'hypothèse que l'émissivité des fibres et du char sont égales à l'émissivité du matériau dégradé :

$$\epsilon_f = \alpha_f = 0.808 \quad \text{et} \quad \epsilon_c = \alpha_c = 0.808 \quad (\text{IV.78})$$

L'émissivité de la résine peut être déduite de l'équation IV.77 appliquée à l'état vierge avec les fractions volumiques de fibres et de matrice données dans le tableau IV.3, telle que :

$$\epsilon_m = \alpha_m = 0.912 \quad (\text{IV.79})$$

8 Homogénéisation de la perméabilité du T700M21 en cours de dégradation

Les valeurs de perméabilité d'un matériau évoluent fortement lorsque celui-ci subit des décompositions venant modifier sa porosité et sa structure interne. Les composites fibres de carbone / résine époxy ont une perméabilité très faible

à l'état vierge, ce qui les rend difficilement caractérisables avec une marge d'erreur satisfaisante. Les valeurs recensées de perméabilité d'un matériau composite similaire à l'état vierge sont de l'ordre de $K_P = 1 \times 10^{-20} m^2$ [84].

Cependant, les mesures de perméabilité sur la plupart des matériaux montrent une croissance exponentielle de cette valeur en fonction de la porosité. Ainsi, l'écoulement des gaz dans le milieu est dicté par les valeurs de perméabilité dans les zones peu à fortement dégradées tandis que l'écoulement est inexistant dans les zones vierges. Cela implique que les valeurs de perméabilité faibles influent peu sur l'écoulement de Darcy. L'approche retenue est d'estimer la perméabilité du matériau dans le cas dégradé puis de l'étendre par des corrélations adaptées aux zones non-dégradées.

8.1 Tenseur de perméabilité du T700M21 à l'état fibres nues

L'intérêt principal de cette méthode est que la structure du matériau en état totalement dégradé (c'est-à-dire après pyrolyse de la matrice et oxydation du *char*) est connue au sens de la perméabilité, puisque le milieu à l'échelle du pli peut être assimilé à un réseau unidirectionnel de fibres nues dont les dimensions sont connues. Le milieu à l'état fibres nues est schématisé par un réseau de cylindres pleins de diamètre $d_f = 7 \mu m$ dont la fraction volumique représente $\phi_f = 0.569$ dans le matériau. La perméabilité du matériau dans le cas de l'oxydation des fibres n'est pas calculée puisque le transport des gaz n'est plus régi par une loi de Darcy.

Le tenseur de perméabilité pour un pli à l'état fibres nues, noté $\underline{\underline{K}}_{f,pli}$, est de la forme :

$$\underline{\underline{K}}_{f,pli} = \begin{bmatrix} K_{P_{f//}} & 0 & 0 \\ 0 & K_{P_{f\perp}} & 0 \\ 0 & 0 & K_{P_{f\perp}} \end{bmatrix} \quad (IV.80)$$

où $K_{P_{f//}}$ est la valeur de perméabilité dans le sens longitudinal et $K_{P_{f\perp}}$ est la valeur dans le sens transverse et dans le sens hors-plan. Ces valeurs sont estimées grâce au modèle analytique de Berdichevski et Cai [85], suivant les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{P_{f//}} = d_f^2 \frac{1}{32(1-\phi_g)} \left[\ln \frac{1}{(1-\phi_g)^2} - \phi_g (2 + \phi_g) \right] \\ K_{P_{f\perp}} = d_f^2 \frac{1}{32(1-\phi_g)} \left[\ln \frac{1}{1-\phi_g} - \frac{\phi_g (2 - \phi_g)}{1 + (1-\phi_g)^2} \right] \end{array} \right. \quad (IV.81)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{P_{f//}} = d_f^2 \frac{1}{32(1-\phi_g)} \left[\ln \frac{1}{(1-\phi_g)^2} - \phi_g (2 + \phi_g) \right] \\ K_{P_{f\perp}} = d_f^2 \frac{1}{32(1-\phi_g)} \left[\ln \frac{1}{1-\phi_g} - \frac{\phi_g (2 - \phi_g)}{1 + (1-\phi_g)^2} \right] \end{array} \right. \quad (IV.82)$$

avec ϕ_g la fraction volumique de phase gazeuse, soit dans le cas de fibres nues $\phi_g = 1 - \phi_f = 0.431$.

Il existe d'autres modèles de perméabilité dans un réseau de fibres unidirectionnelles, comme celui de Calado et Advani [86] ou encore de Gebart [87], mais le modèle de Berdichevski et Cai est le seul qui soit à notre connaissance entièrement analytique, et non semi-empirique, et qui soit valable dans le sens longitudinal comme dans le sens transverse.

Le calcul des valeurs de perméabilité en fibres nues amène à :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{P_{f//}} = 2.15 \times 10^{-13} m^2 \\ K_{P_{f\perp}} = 1.43 \times 10^{-13} m^2 \end{array} \right. \quad (IV.83)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{P_{f//}} = 2.15 \times 10^{-13} m^2 \\ K_{P_{f\perp}} = 1.43 \times 10^{-13} m^2 \end{array} \right. \quad (IV.84)$$

Afin d'intégrer ces propriétés dans le solveur MoDeTheC pour les cas 2D axisymétriques avec empilement quasi-isotrope, on effectue une homogénéisation à l'échelle du stratifié de manière identique au tenseur de conductivité thermique (cf. équation IV.75), telle que :

$$\underline{\underline{K}}_{f,iso} = \begin{bmatrix} \frac{K_{P_{f,L}} + K_{P_{f,T}}}{2} & 0 \\ 0 & K_{P_{f,T}} \end{bmatrix}_{rz} \quad (IV.85)$$

Dans le cas étudié, le tenseur de perméabilité $\underline{\underline{K}}_{f,iso}$ vaut :

$$\underline{\underline{K}}_{f,iso} = \begin{bmatrix} 1.79 \times 10^{-13} & 0 \\ 0 & 1.43 \times 10^{-13} \end{bmatrix}_{rz} \quad (IV.86)$$

8.2 Tenseur de perméabilité du T700M21 à tout état de la décomposition

Le tenseur de perméabilité défini dans un seul état $\underline{\underline{K}}_{P,f,iso}$ doit être étendu pour pouvoir évaluer cette propriété à tout instant de la dégradation entre l'état dégradé fibres nues et l'état vierge, dont le tenseur sera noté $\underline{\underline{K}}_P$. À cette fin, une des possibilités envisagées a été d'utiliser la corrélation de Berdichevski et Cai [85], étendue sur toute la gamme de porosité et avec un diamètre de fibres fixe. Cependant, rien n'indique que l'écoulement interne du matériau puisse toujours être considéré comme celui autour de cylindres pleins dans les zones en partie dégradées.

La corrélation semi-empirique de Kozeny-Carman a été utilisée pour estimer la perméabilité du milieu à tout instant. Cette dernière fait partie des plus utilisées pour décrire les écoulements en milieu poreux et est basée sur l'analyse d'écoulements dans des canaux tortueux, plus proche d'une description d'un matériau à faible porosité.

Le tenseur homogénéisé de perméabilité $\underline{\underline{K}}_{P,iso}$ d'un matériau quasi-isotrope est de la forme suivante :

$$\underline{\underline{K}}_P = \begin{bmatrix} K_{P_r} & 0 \\ 0 & K_{P_z} \end{bmatrix}_{rz} \quad (IV.87)$$

avec K_{P_r} et K_{P_z} les perméabilités dans les directions radiales et verticales. Ces valeurs sont exprimées dans la corrélation de Kozeny-Carman par :

$$\begin{cases} K_{P_r} = K_{P_{r0}} \frac{\varphi_g^3}{(1 - \varphi_g)^2} \\ K_{P_z} = K_{P_{z0}} \frac{\varphi_g^3}{(1 - \varphi_g)^2} \end{cases} \quad (IV.88)$$

$$\quad (IV.89)$$

Les paramètres $K_{P_{r0}}$ et $K_{P_{z0}}$ sont déterminées à partir des valeurs de perméabilités en fibres nues, soit :

$$\begin{cases} K_{P_{r0}} = 7.24 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \\ K_{P_{z0}} = 5.77 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \end{cases} \quad (IV.90)$$

$$\quad (IV.91)$$

Ce calcul vient compléter l'estimation de tenseur $\underline{\underline{K}}_P$ au cours de la décomposition. Les valeurs de perméabilité à l'état vierge calculées par la corrélation de Kozeny-Carman sont alors :

$$\begin{cases} K_{P_{v,r}} = 1.97 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \\ K_{P_{v,z}} = 1.57 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \end{cases} \quad (IV.92)$$

$$\quad (IV.93)$$

Ces valeurs à l'état vierge sont du même ordre de grandeur que les mesures expérimentales de Choi et al. [84]. La figure IV.32 montre l'évolution des valeurs K_{P_r} et K_{P_z} en fonction de la porosité φ_g grâce à la corrélation de Kozeny-Carman. Les corrélations de Berdichevski et Cai ont aussi été tracées et montrent un faible écart entre les deux modèles (1.25% au maximum), indiquant une similitude importante des écoulements sur la gamme de porosité étudiée.

8.3 Mesures de perméabilité hors-plan à l'état pyrolysé et comparaison aux valeurs théoriques

Des mesures de perméabilité suivant l'épaisseur ont été réalisées sur des échantillons de T700M21 pré-dégradés à l'état pyrolysé de dimension $40 \times 40 \text{ mm}^2$ en empilement quasi-isotrope de 16 plis suivant l'empilement standard utilisé pour les échantillons dégradés sous flux laser dans le banc BLADE :

$$[0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ, 0^\circ, +45^\circ, 90^\circ, -45^\circ]_{\text{sym.}} \quad (IV.94)$$

L'échantillon pré-dégradé présente de nombreux délaminages et est "gonflé" (épaisseur centrale de 5.1mm au lieu de 4.16mm à l'état initial), ce qui laisse supposer une valeur de perméabilité supérieure au cas "réseau de fibres nues". La figure IV.33 montre les résultats de mesure du gradient de pression en fonction de la vitesse de filtration dans le matériau pyrolysé.

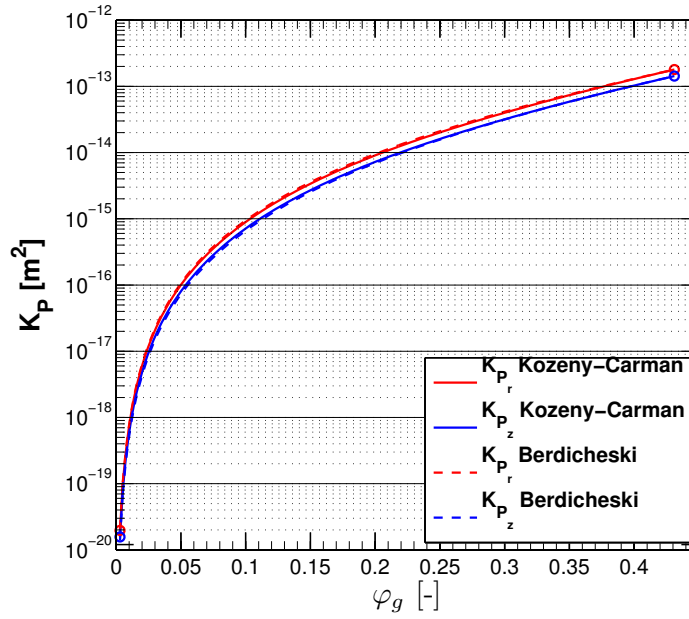


FIG. IV.32 – ÉVOLUTION DE LA PERMÉABILITÉ RADIALE ET VERTICALE EN FONCTION DE LA POROSITÉ POUR LES CORRÉLATIONS DE KOZENY-CARMAN ET DE BERDICHEVSKI ET CAI

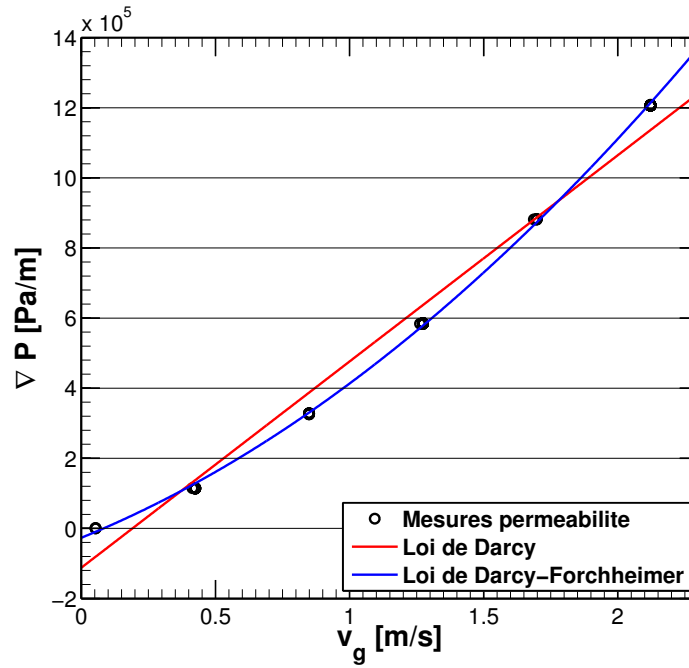


FIG. IV.33 – MESURES DE GRADIENT DE PRESSON EN FONCTION DE LA VITESSE DE FILTRATION SUR ÉCHANTILLON DE T700M21 À L'ÉTAT PYROLYSÉ

La relation entre ces deux grandeurs n'est pas parfaitement linéaire, montrant ainsi un écoulement en régime de Darcy-Forchheimer où :

$$\|\vec{\nabla} P\| = -\frac{\mu_g}{K_P} \|\vec{v}_g\| - \frac{\rho_g}{K_F} \|\vec{v}_g\|^2 \quad (\text{IV.95})$$

avec K_F le coefficient de Forchheimer. K_F ainsi que la perméabilité K_P de cet échantillon sont estimés avec les propriétés de l'air dans les conditions normales de température et de pression à :

$$K_P = 5.79 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \quad \text{et} \quad K_F = 9.30 \times 10^{-6} \text{ m} \quad (\text{IV.96})$$

Dans une définition classique de la loi de Darcy, la perméabilité est estimée à :

$$K_P = 3.06 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \quad (\text{IV.97})$$

avec un coefficient de corrélation linéaire $r^2 = 0.981$. Parmi les deux types d'écoulements étudiés, les perméabilités en jeu sont bien supérieures aux valeurs données en section 8.1. Ces différences s'expliquent par le fait que la pré-dégradation du matériau a provoqué des dilatations importantes et des délaminages au sein du matériau. La perméabilité d'un milieu étant proportionnelle au carré de la taille des "canaux" internes, les valeurs mesurées s'en retrouvent augmentées. Cependant, la prise en compte d'écoulements en milieux fracturés sort du cadre de cette étude et les valeurs de perméabilité considérées dans le modèle thermo-chimique de dégradation du T700M21 seront celles données en section 8.2.

Bilan

Ce chapitre résume les efforts de caractérisation des propriétés du T700M21 pour le modèle thermo-chimique de dégradation. Les difficultés de détermination de ces propriétés deviennent importantes dès que les températures en jeu sont suffisamment hautes pour activer les réactions et donc dégrader le matériau. De plus, les pré-dégradations effectuées à partir d'échantillons vierges ont montré que l'hypothèse de volume constant du modèle thermo-chimique n'était pas vérifiée, mais il a été possible d'estimer les propriétés des constituants tout en conservant cette hypothèse. La validité des lois d'homogénéisation des propriétés thermo-chimiques sur la gamme de température étudiée est discutée dans le chapitre suivant, grâce à l'appui de comparaisons à des mesures expérimentales.

Étude expérimentale et numérique de la dégradation laser du composite T700M21

SOMMAIRE

1	Présentation du montage expérimental et du cas numérique équivalent	131
2	Dégradation laser du T700M21 sans transport de la phase gazeuse	135
3	Dégradation du T700M21 avec transport de la phase gazeuse	140
4	Analyse des résultats expérimentaux	145

La validité du modèle de dégradation thermo-chimique, associée aux propriétés du T700M21 issus des caractérisations, a été évaluée. Tandis que la plupart des modèles étudient la dégradation d'un matériau composite sous flux de chaleur uniforme, le dispositif expérimental BLADE permet d'imposer un chauffage connu mais non-uniforme tout en contrôlant les conditions de température et de pression de l'atmosphère environnante. Différentes configurations de systèmes réactionnels ont été testées numériquement afin de comprendre leur impact sur la réponse du matériau.

1 Présentation du montage expérimental et du cas numérique équivalent

1.1 Montage expérimental de dégradation sous flux laser

Le montage expérimental décrit ici est un outil utilisé pour différents objectifs durant ce travail de thèse. Ce dispositif a été développé à l'Onera DMAE par Reulet et Leplat [58] dans le but d'évaluer par méthode inverse les propriétés thermiques C_p et k en fonction de la température d'un matériau isotrope ou orthotrope placé dans une atmosphère contrôlée sur une gamme de $273K$ à $373K$. La validation numérique de conduction du code MoDeTheC, détaillée en section 11.2 du chapitre III - Méthodes numériques, a été effectuée suivant un modèle équivalent au montage expérimental présenté ci-après. De plus, ce dispositif a aussi servi à la caractérisation des propriétés thermophysiques du T700M21 à l'état vierge et pyrolysé, explicité au chapitre IV - Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21.

La figure V.1 schématise le montage expérimental, dénommé BLADE pour Banc LAsEr de DEgradation, et la figure V.2 montre un rendu réaliste de ce dispositif conçu grâce au logiciel de CAO Solidworks. Ce montage se compose en partie centrale d'une cuve régulée en pression et en température afin de pouvoir maîtriser les conditions expérimentales auxquelles est soumis l'échantillon. Une circulation de glycol dans un tube de cuivre entourant l'extérieur de la cuve vise à maintenir la température radiative environnante. Une pâte thermoconductrice assure que les transferts de chaleur par conduction entre la cuve et le serpentín soient maximisés, et donc que l'on puisse considérer la température de la paroi interne de la cuve connue. Les pertes de la cuve vers l'extérieur sont réduites significativement en plaçant celle-ci dans un

caisson en bois rempli de laine de roche. De plus, l'ajout de panneaux en polyuréthane en face avant et arrière du caisson tend à minimiser les pertes thermiques des parties métalliques apparentes aux extrémités de la cuve. La régulation en température peut se faire entre 273K et 373K. Une pompe à vide assure la régulation en pression de l'intérieur de la cuve entre 400Pa et 101 325Pa, mais aussi l'évacuation des éventuels gaz de décomposition. Dans les applications de cette étude, la pression minimale est appliquée à l'intérieur de la cuve afin de négliger les transferts convectifs, qui peuvent s'avérer très difficiles à quantifier précisément.

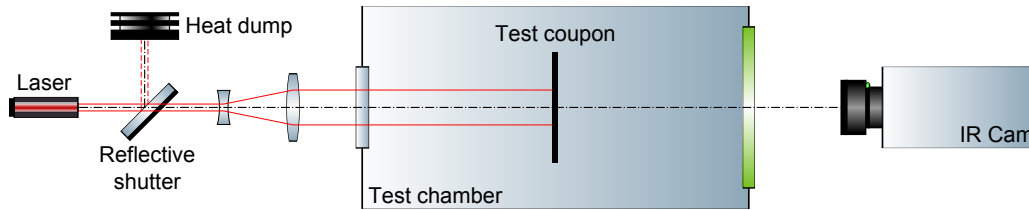


FIG. V.1 – SCHÉMATISATION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL BLADE

Le chauffage de l'échantillon est réalisé à l'aide d'un laser fibré infrarouge pouvant émettre un faisceau continu d'une puissance maximale de 50W, dirigé dans l'axe de la cuve, collimaté avec deux lentilles convergentes pour un diamètre final évalué à 20.8mm à $1/e^2$. Le faisceau laser pénètre dans la cuve en traversant un hublot de silice, avec une perte de puissance de 8%. Un obturateur électronique dans l'axe du faisceau est destiné à contrôler le temps de chauffe de l'échantillon, utilisable pour les intensités de laser modérées (environ 5W), comme présenté en figure V.2. Pour les puissances plus importantes, un obturateur réfléchissant contrôle le temps d'exposition en déviant le faisceau vers un puits de chaleur lorsque cela est nécessaire¹ comme présenté en figure V.1.

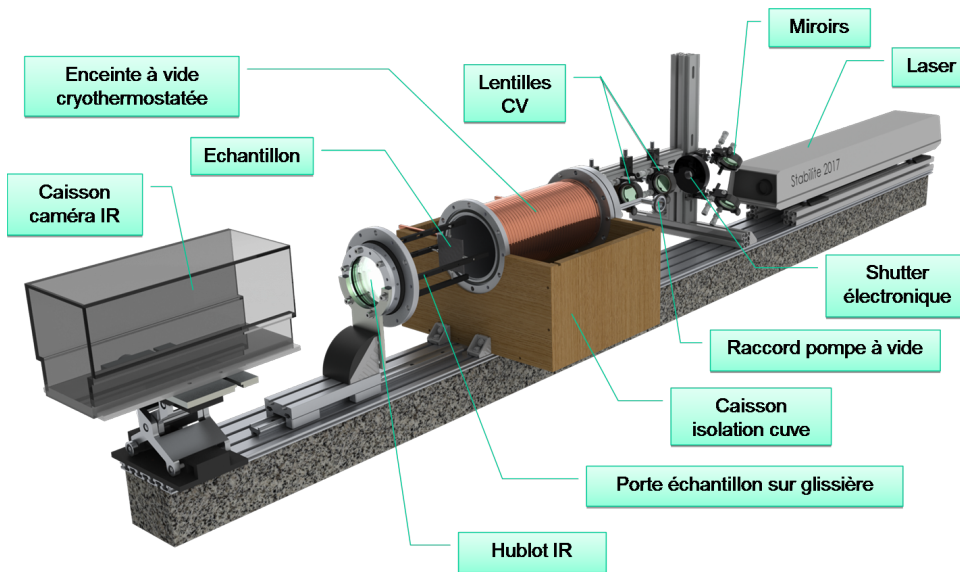


FIG. V.2 – MONTAGE EXPÉRIMENTAL BLADE EN VUE RÉALISTE SOLIDWORKS

L'autre extrémité de la cuve présente une partie amovible constitué d'un hublot infrarouge en $ZnSe$ et de son support monté sur un rail coulissant. Le support accueille également un porte-échantillon assurant un positionnement précis et répétable de l'échantillon. Des vis en nylon le maintiennent pour réduire les transferts par conduction. Les parties internes de la cuve ainsi que le porte-échantillon sont recouverts d'une peinture à forte émissivité pour favoriser un équilibre thermique par rayonnement. Une caméra infrarouge est disposée à l'opposé du laser afin d'observer le champ de température en face arrière de l'échantillon à travers le hublot en $ZnSe$. Cette caméra est disposée dans l'axe du laser mais légèrement inclinée suivant le plan horizontal, de manière à écarter les réflexions de l'objectif avec peu de distorsion de l'image de l'échantillon. L'ensemble des dispositifs du banc BLADE est placé sur une poutre en granit sur laquelle est fixé un profilé aluminium permettant le positionnement et la stabilité du montage.

Enfin, des mesures de perte de masse sont effectuées avant et après la dégradation, ce qui permet d'accéder à une mesure intégrale d'avancement des réactions. Des mesures en temps réel de perte de masse pourraient être possibles mais les dimensions internes de la cuve ne permettent pas de placer une balance tout en contrôlant les conditions expérimentales. Des visualisations à l'aide d'un microscope optique des échantillons en faces dégradées ainsi qu'en coupes

1. Dans les mesures expérimentales présentées en section 4, le système d'obturateur réfléchissant n'était pas disponible et les mesures ont été synchronisées grâce à la commande d'allumage du laser uniquement.

transversales ont permis d'obtenir des informations qualitatives locales de l'avancement des réactions au sein du matériau composite.

1.2 Équivalent numérique d'échantillon dégradé sous flux laser

Le montage expérimental décrit dans la section ci-avant permet d'étudier la dégradation d'échantillons de matériaux composites dans un environnement contrôlé, avec des conditions de flux de chaleur impactant hétérogènes. Il a été vu en section 11.2 du chapitre III - Méthodes numériques que l'étude des transferts par conduction sous flux laser impactant pouvait être réalisée grâce à une modélisation 2D axisymétrique suivant le demi plan de coupe de l'échantillon, comme le représente la figure V.3. Les échantillons placés à l'intérieur de la cuve sont des plaques carrées de 80mm de côté et de 4.16mm d'épaisseur. Ils sont constitués de 16 plis en alignement quasi-isotrope, tels que présentés en introduction du chapitre IV - Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21. Les échantillons de T700M21 en empilement unidirectionnel n'ont pas été testés expérimentalement et ne seront pas étudiés avec le solveur MoDeTheC.

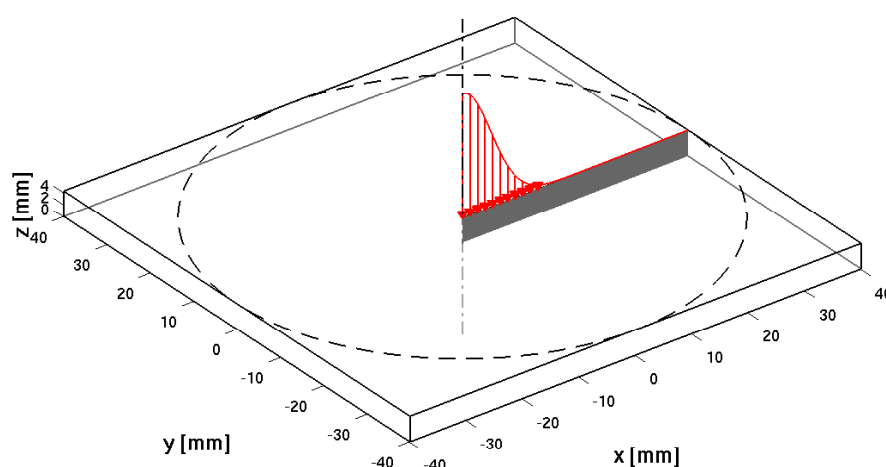


FIG. V.3 – PLAN DE COUPE DE L'ÉCHANTILLON DE PLAQUE COMPOSITE T700M21 DU BANC BLADE

Le demi plan de coupe de l'échantillon est discrétisé suivant un maillage 2D cartésien régulier de 80×32 cellules, soit 2560 cellules, comme représenté en figure V.4. Ce domaine de calcul est composé de 4 limites : l'axe, le côté extérieur, la face impactée supérieure ($z = 4.16\text{mm}$) et la face libre inférieure ($z = 0\text{mm}$). L'axe est traité comme une condition de symétrie, c'est-à-dire avec des flux thermiques et massiques nuls. On fait l'hypothèse d'une répartition de pression connue et constante au cours de la dégradation pour toutes les autres limites grâce à l'utilisation d'une pompe à vide qui régule la cuve à une pression de $P_{\infty} = 400\text{Pa}$. Ces faibles pressions permettent de négliger les transferts convectifs qui peuvent se créer suite à l'échauffement des parois, entraînant ainsi un écoulement de convection naturelle de long de l'échantillon. À l'état initial, l'ensemble du domaine est au repos à $T_0 = 293\text{K}$ et $P_0 = 400\text{Pa}$.

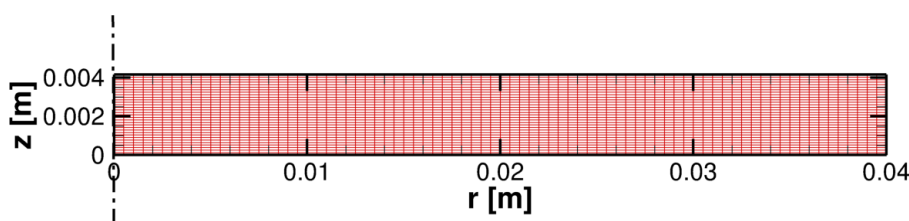


FIG. V.4 – MAILLAGE MoDeTheC DE PLAQUE COMPOSITE T700M21 DU BANC BLADE

Les transferts radiatifs sont considérés entre les échantillons de composite à la température de surface du matériau et les parois internes de la cuve, à température supposée constante et uniforme $T_{\infty} = 293\text{K}$. Enfin, l'intensité radiative maximale de la source laser a été évaluée à $I_0 = 2.20 \times 10^5\text{W}$ et le rayon du faisceau gaussien à $1/e^2$ est de 10.9mm , soit une puissance impactante totale de 40.9W . Le chauffage laser est maintenu pendant les 300 premières secondes de simulation, puis 50 autres secondes sont simulées durant le refroidissement du matériau. La section suivante détaille la méthode d'évaluation de ce flux gaussien discrétisé.

1.3 Méthode de discrétisation du flux gaussien

L'expression du flux laser gaussien impactant une paroi est donnée par :

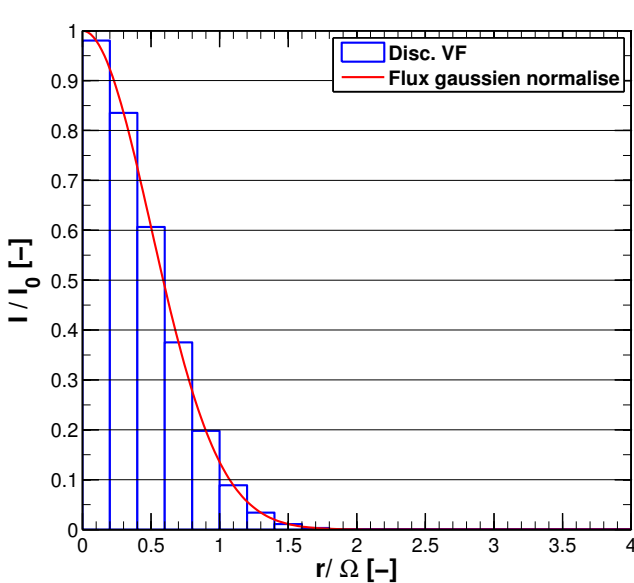
$$I(r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\Omega^2}\right) \quad (V.1)$$

où r est le rayon, I_0 l'intensité maximale du faisceau et Ω la demi-largeur du faisceau (dénommée aussi demi-largeur à $1/e^2$). Suivant une discrétisation classique de type volumes finis, l'évaluation du flux impactant une face f est donnée par :

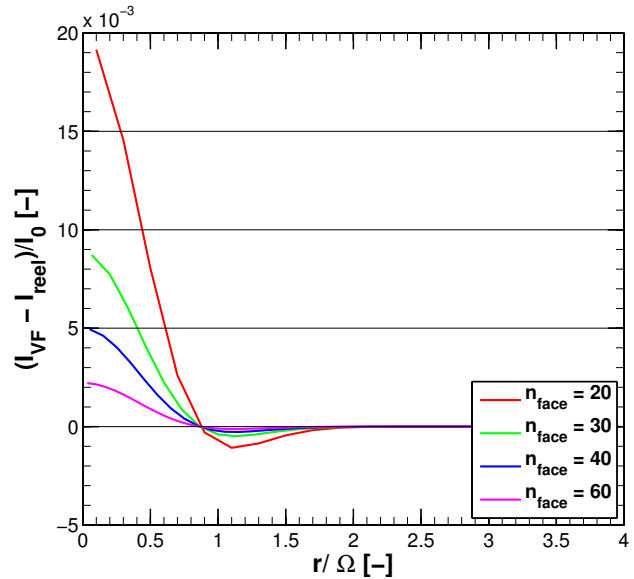
$$\Phi_{fVF} = \int_{A_f} I_0 \exp\left(\frac{-2r_f^2}{\Omega^2}\right) dA \quad (V.2)$$

où A_f correspond à l'aire de la face f et r_f la distance entre le centre de gravité de f et l'axe de symétrie. La figure V.5a montre un flux gaussien normalisé (en rouge) comparé à la discrétisation volumes finis de ce même flux (en bleu) pour une limite de 20 faces et un rayon total R correspondant à 4Ω .

Cette estimation en discrétisation classique volumes finis est d'ordre 1 uniquement et peut amener à des erreurs non négligeables si le nombre de points de discrétisation sur la surface totale n'est pas suffisant. En effet, pour un nombre de faces égal à 20, l'erreur maximale d'évaluation du flux est de 1.92% et l'erreur moyenne sur 4Ω est de 0.24%. La figure V.5b montre l'erreur relative commise lors de l'estimation du flux gaussien pour une discrétisation classique telle que proposée en équation V.2 pour différents nombres de faces.



(A) FLUX GAUSSIEN NORMALISÉ ET DISCRÉTISATION CLASSIQUE PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES FINIS



(B) ÉVALUATION DE L'ERREUR DE DISCRÉTISATION DU FLUX GAUSSIEN IMPACTANT UNE PAROI PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES FINIS

FIG. V.5 – ÉVALUATION DE FLUX GAUSSIENS NORMALISÉS DISCRETS

Suivant la figure V.2, on peut constater que l'erreur relative est maximale au centre du faisceau. Bien évidemment, l'erreur diminue lorsque le pas d'espace diminue mais la valeur du flux discret au centre du faisceau est surestimée quel que soit le nombre de faces de la limite.

Face aux écarts non négligeables entre les valeurs du flux discret et du flux réel, une discrétisation analytique du faisceau gaussien a été implémentée afin d'assurer l'exactitude du flux de chaleur impactant un échantillon composite pour les simulations numériques d'essais sous flux laser. Le flux analytique impactant la face f se présente de la manière suivante :

$$\Phi_{f_{reel}} = \int_{A_f} I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\Omega^2}\right) dA = 2\pi \int_{r_{f1}}^{r_{f2}} I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\Omega^2}\right) r dr \quad (V.3)$$

où r_{f1} correspond à la distance à l'axe du premier sommet de la face f et r_{f2} celle du second sommet. Cette dernière expression peut être réduite grâce au changement de variable suivant :

$$s = \frac{-2r^2}{\Omega^2} \quad (\text{V.4})$$

Le flux analytique de la face f s'exprime alors en fonction de la variable s telle que :

$$\Phi_{f_{reel}} = \frac{-\pi I_0 \Omega^2}{2} \int_{s_{f1}}^{s_{f2}} \exp(s) ds \quad (\text{V.5})$$

$$\Phi_{f_{reel}} = \frac{\pi I_0 \Omega^2}{2} \left(\exp\left(\frac{-2r_{f1}^2}{\Omega^2}\right) - \exp\left(\frac{-2r_{f2}^2}{\Omega^2}\right) \right) \quad (\text{V.6})$$

L'équation V.6 permet de retrouver l'expression du flux total émis par un faisceau gaussien. En effet, lorsque $r_{f1} \rightarrow 0$ et $r_{f2} \rightarrow \infty$, on obtient le flux total Φ_{tot} tel que :

$$\Phi_{tot} = \frac{\pi I_0 \Omega^2}{2} \quad (\text{V.7})$$

L'expression du flux gaussien analytique dans l'équation V.6 a été intégrée dans MoDeTheC afin de minimiser les erreurs numériques de discrétisation du flux impactant la paroi dans le cas d'un chauffage par flux laser.

2 Dégradation laser du T700M21 sans transport de la phase gazeuse

2.1 Échauffement par conduction sous flux laser sans réaction de décomposition

Dans un premier temps, l'étude des transferts de chaleur dans le matériau T700M21 est concentrée sur les transferts par conduction dans différents états de dégradation. La réponse du composite est évaluée dans les états vierges, pyrolysés et fibres nues (c'est-à-dire matrice pyrolysée et *char* oxydé), dont les proportions des constituants sont données au tableau IV.3. Ainsi, si aucun autre phénomène que la conduction n'intervient dans les transferts thermiques, les bornes de la réponse en température du matériau sont données par ces cas de conduction à état donné. De plus, il est important de cerner les effets de l'utilisation de l'homogénéisation multi-composants de Mori-Tanaka détaillée en section 6 du chapitre IV - Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21 sur les transferts thermiques.

Les figures V.6a et V.6b montrent la réponse en température au centre des faces avant et arrière dans les différents états de dégradation précédemment cités au cours du temps. La température en face avant atteint assez rapidement une évolution asymptotique après 100 secondes de chauffage laser, marquant ainsi un équilibre thermique de cette surface. On peut observer que plus l'état de dégradation est important, plus la température est haute en face avant, ce qui est l'effet de la diminution de diffusivité thermique dans la direction hors-plan k_{zz} des états dégradés. Concernant le centre de la face arrière, cette diminution de la conductivité hors-plan joue l'effet inverse sur la température. En effet, si la conductivité est plus faible dans l'épaisseur du matériau, les transferts thermiques par conduction ont une longueur caractéristique plus faible à pas de temps donné.

Cependant, on peut remarquer sur la figure V.6b que la température en face arrière de l'état pyrolysé est plus faible que celle de l'état fibres nues. Cet effet provient de la conductivité thermique dans le plan k_{rr} qui est plus importante en état pyrolysé qu'en état vierge et fibres nues. Pour rappel, cette augmentation de k_{rr} à l'état pyrolysé a été attribué à la formation de *char* par des inclusions de type "penny-shaped" (augmentation qui a été caractérisée expérimentalement). De telles valeurs de k_{rr} font que la température est diffusée dans la direction \vec{r} du matériau de manière plus significative que pour les autres états.

Ce constat peut être observé en figure V.7 qui montre des profils de température normalisés par rapport à leur valeur maximale en faces avant et arrière du matériau à $t = 300s$ pour les différents états de dégradation. En effet, pour les

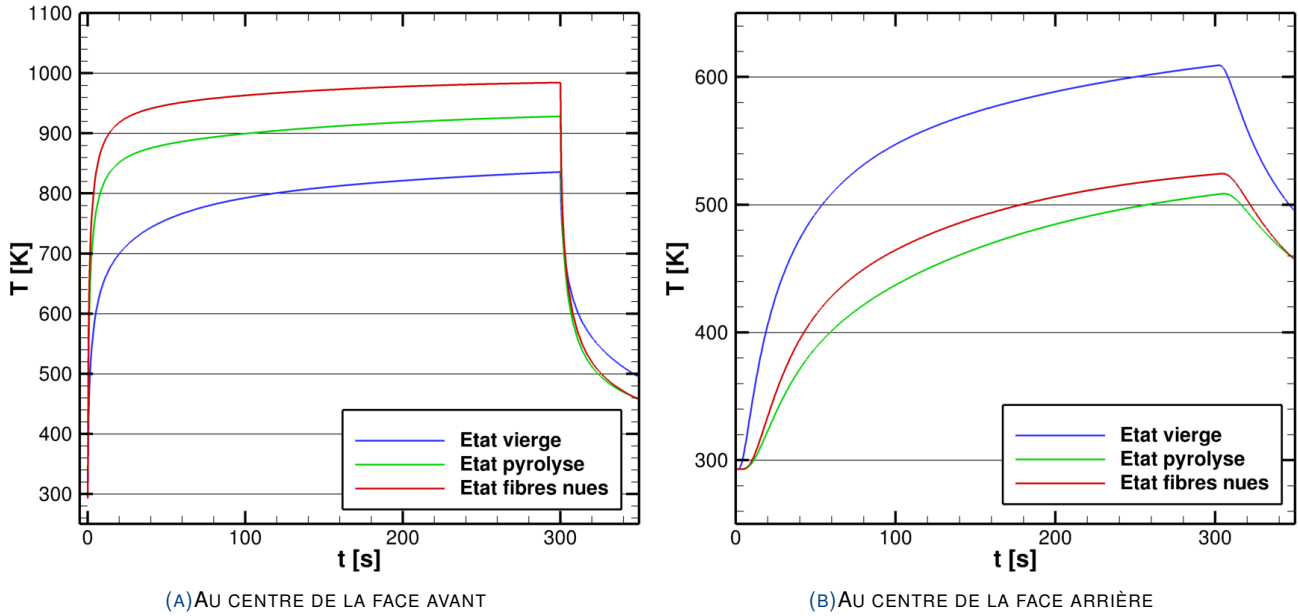


FIG. V.6 – ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE AU COURS DU TEMPS SANS DÉGRADATION DU MATÉRIAU À L'ÉTAT VIERGE, À L'ÉTAT PYROLYSÉ, ET À L'ÉTAT FIBRES NUES

températures en face avant, il y a peu de variations des profils normalisés tandis que les profils face arrière font clairement ressortir ces variations de conductivité thermique dans le plan. La diffusion dans le plan à l'état fibres nues est la plus faible puisque ce matériau est composé uniquement de fibres et de gaz, et donc a une conductivité thermique plus réduite. La diffusion à l'état pyrolysé est la plus importante du fait de l'apparition de constituant *char*, qui a pour effet de faire augmenter k_{rr} et diminuer k_{zz} .

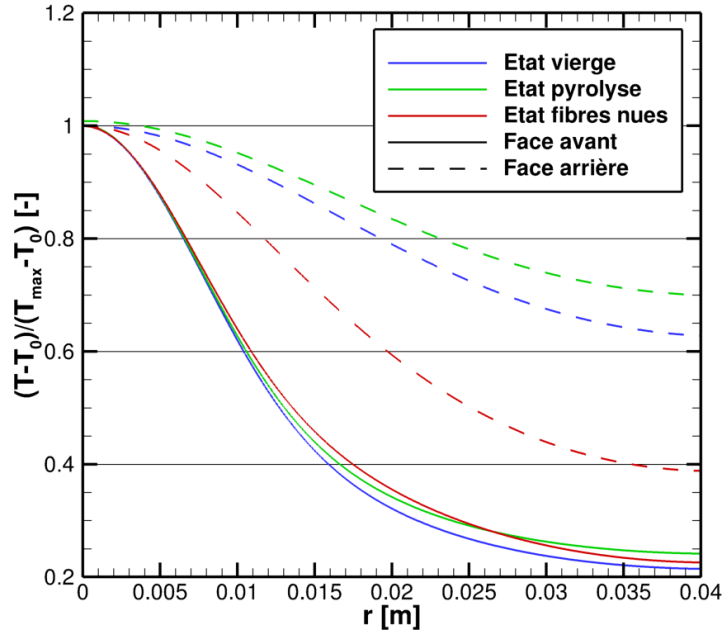


FIG. V.7 – PROFILS DE TEMPÉRATURES NORMALISÉS EXTRAITS EN FACE AVANT ET EN FACE ARRIÈRE À $t = 300$ s

2.2 Effets de la dégradation par pyrolyse et oxydation

En faisant intervenir les réactions de dégradation dans la résolution du système instationnaire, les transferts thermiques s'en trouvent modifiés par l'évolution des propriétés du matériau mais aussi par les chaleurs de réactions. Dans cette section, la réponse du matériau en température, en avancement des réactions et en perte de masse dans différentes configurations de systèmes réactionnels est étudiée. Les jeux de réactions pris en compte sont soit la loi de pyrolyse simple en atmosphère inerte (cf. Tab. IV.1), soit les lois de pyrolyse en atmosphère oxydante ainsi que l'oxydation du *char* (cf. Tab.

IV.2), soit la pyrolyse en atmosphère inerte combiné à l'oxydation du *char*. Une entorse est faite au modèle de dégradation thermo-chimique pour la description de l'oxydation, puisqu'on ne tient pas compte du transport d' O_2 dans ces cas d'application. Ainsi, les équations II.19 et II.20 du chapitre II - Un modèle de dégradation thermo-chimique qui permettent de considérer la concentration locale de dioxygène sont modifiées de la manière suivante :

$$f_k(O_2) = \begin{cases} 0 & \text{si } v_{O_2k} \neq 0 \text{ et } O_2 \text{ présent dans l'environnement} \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (V.8)$$

$$(V.9)$$

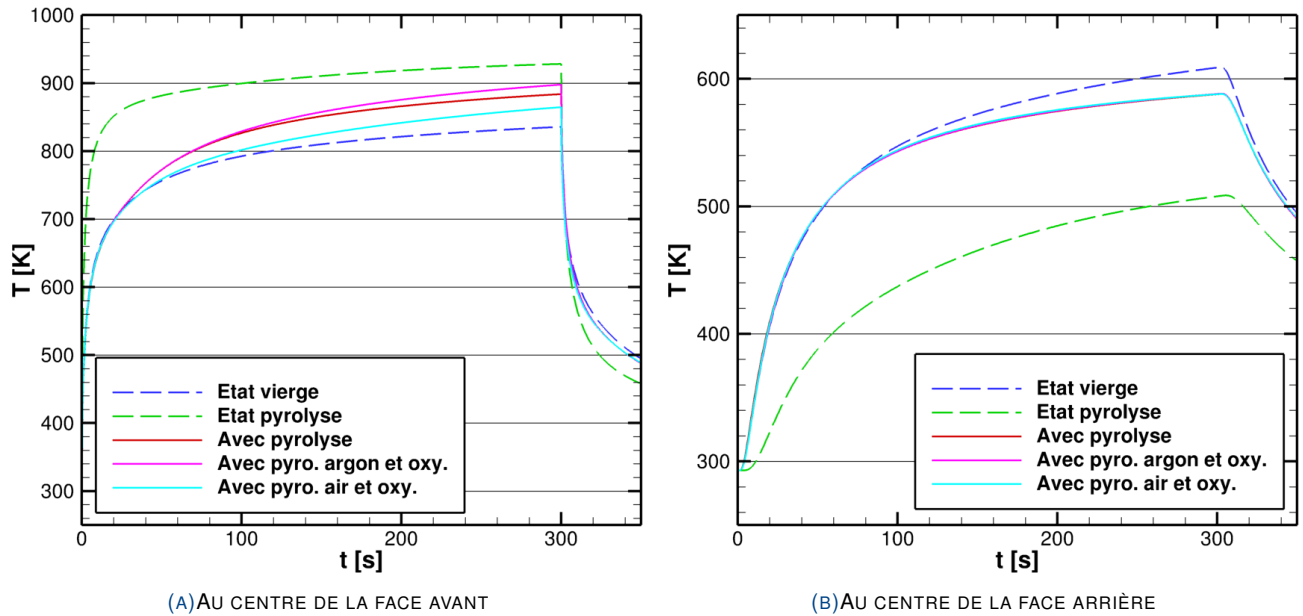


FIG. V.8 – ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE AU COURS DU TEMPS AVEC DIFFÉRENTES RÉACTIONS DE DÉGRADATION DU MATÉRIAU

Les figures V.8a et V.8b montrent l'évolution des températures au centre de la face avant et de la face arrière au cours du temps dans les différentes configurations réactionnelles considérées, avec comparaison aux valeurs de température en conduction pure des états vierge et pyrolysé. On peut noter que l'évolution des températures en face avant est identique au profil de conduction en état vierge jusqu'à $t = 30s$ et que par la suite l'écart entre ces profils s'agrandit, se rapprochant du profil de l'état pyrolysé. On peut remarquer que le profil de température avec pyrolyse sous air et oxydation du *char* a une valeur maximale moins importante que les profils avec réactions de pyrolyse sous argon. Cela se justifie par un retard de la pyrolyse sous air par rapport à la pyrolyse sous argon. L'écart maximum entre les températures en face avant dans simulations avec réactions est de $37K$ tandis qu'il n'est que de $1.7K$ en face arrière. Les températures au centre de la face arrière sont très proches quelles que soit les réactions de dégradation choisies. Ainsi, le choix des configurations de réactions affectent peu la température au centre de la face arrière, mais cette réponse est différente du cas de conduction pure avec un matériau vierge puisque l'on note un écart entre ces modèles de $26K$ à $t = 300s$.

Les avancements des réactions de pyrolyse p et d'oxydation du *char* oc sont exposés en figure V.9a et V.9b, extraits le long de l'axe de symétrie à $t = 50s$, $t = 200s$ et $t = 350s$. On peut noter que l'avancement de la pyrolyse sous argon est identique dans les cas avec ou sans oxydation du *char*. L'oxydation du *char*, dont la chaleur de réaction exothermique est importante, n'affecte pas les transferts de chaleur et la pyrolyse du matériau dans les zones plus profondes. La pyrolyse sous air est moins avancée dans les premiers instants et en zone proche de la face avant mais dégrade le matériau sur une plus grande épaisseur. Ce retard de la pyrolyse sous air en zone peu profonde impacte l'avancement de l'oxydation du *char* α_{oc} en la retardant à son tour, comme le montre la figure V.9b.

Les avancements des réactions ont une répercussion directe sur la fraction massique de matière solide Y_s , comme le montrent les extractions le long de l'axe à différents instants en figure V.10. Les valeurs de fraction massique solide du matériau avec réaction de pyrolyse seule tendent en face avant vers la valeur théorique finale $Y_s = 0.720$, et dans le cas de la pyrolyse avec oxydation du *char* vers la valeur $Y_s = 0.656$. On remarque aussi des valeurs de fraction massique solide avec la loi de pyrolyse sous air plus faibles en face avant, dues au retard de cette réaction mais aussi à la plus grande quantité de *char* produite dans cette configuration.

Les champs de fraction volumique du *char* et de phase gazeuse sont affichés après la dégradation sous flux laser à $t = 350s$ en vue miroir pour la configuration pyrolyse simple sous argon et pour la pyrolyse et oxydation sous air en figures V.11a et V.11b sur la partie centrale du domaine. La plus grande production de *char* dans le cas avec pyrolyse

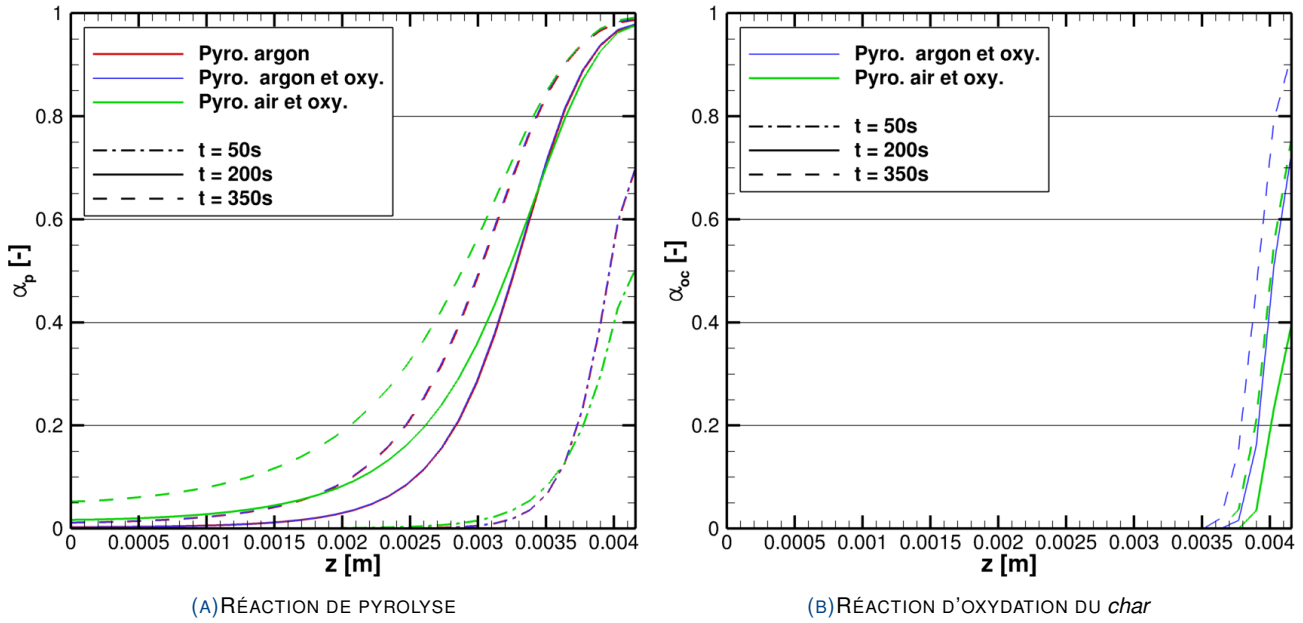


FIG. V.9 – AVANCEMENTS DES RÉACTIONS DE DÉGRADATION À DIFFÉRENTS INSTANTS LE LONG DE L'AXE DE SYMÉTRIE

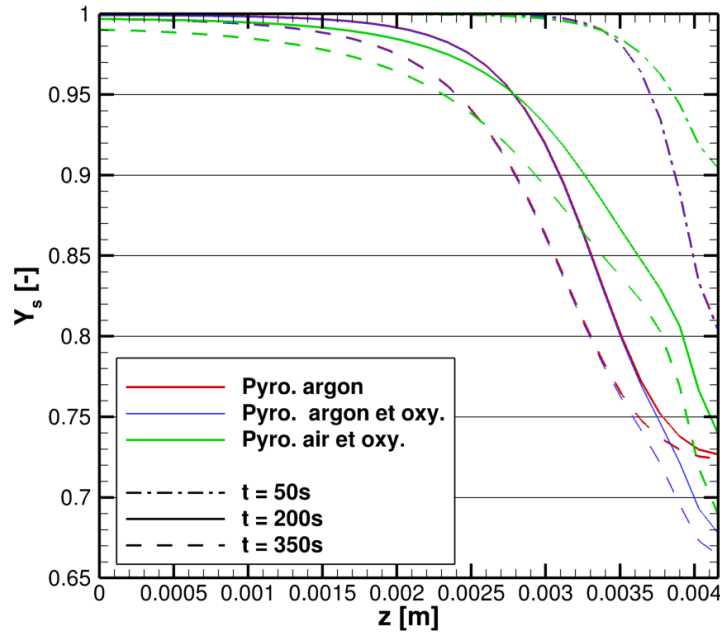
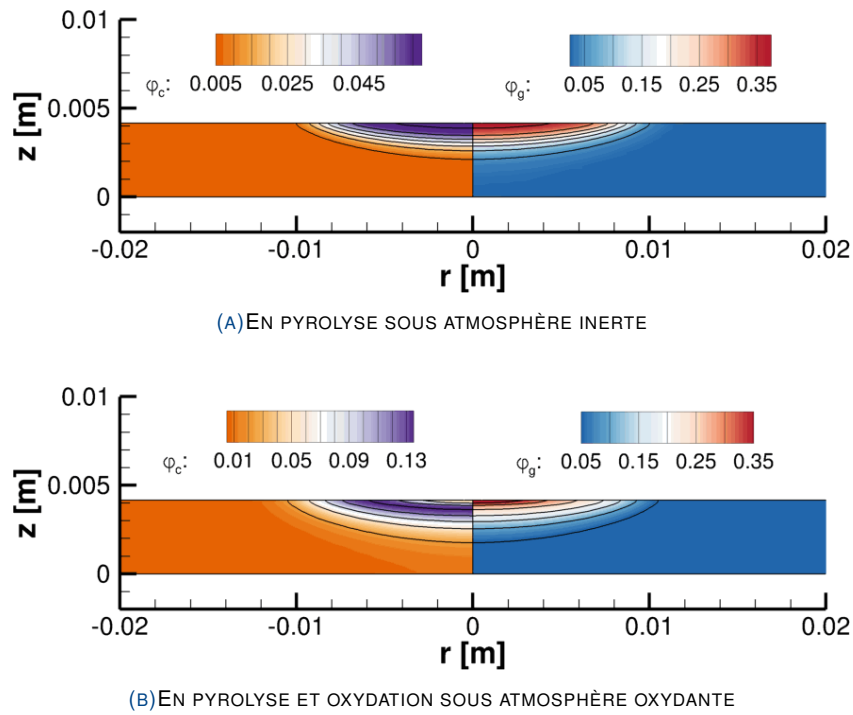
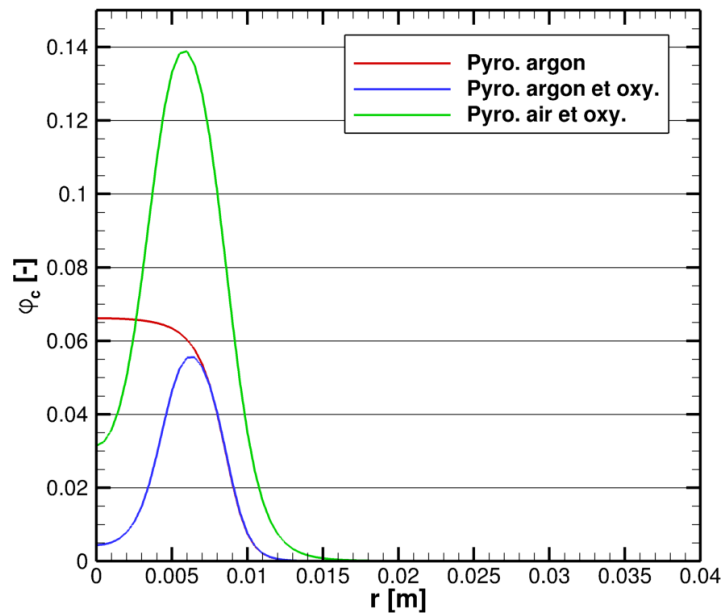


FIG. V.10 – FRACTIONS MASSIQUES DE MATÉRIAU SOLIDE RESTANT À DIFFÉRENTS INSTANTS LE LONG DE L'AXE DE SYMÉTRIE

et oxydation fait que la porosité du matériau est moins importante en zone moyennement dégradée, tandis qu'en zone fortement dégradé (zone centrale de la face avant) la consommation du *char* par oxydation rend la porosité plus importante. Cette relation production puis consommation du *char* fait apparaître un front de *char* qui se propage dans l'épaisseur et dans le plan du matériau.

Ce front de *char* est visible en figure V.12, montrant la fraction volumique de *char* en face avant à $t = 350s$ dans les différentes configurations réactionnelles. Le pic du front de *char* pour la pyrolyse sous argon et oxydation du *char* se situe à 5.8mm de l'axe à $\phi_c = 0.056$, sachant que la valeur maximale théorique est $\phi_{c,max} = 0.066$. Concernant ce pic du cas pyrolyse sous air et oxydation du *char*, il est situé à 6.3mm de l'axe pour une valeur $\phi_c = 0.149$.

La figure V.13 montre d'une part la perte de masse relative du matériau au cours du temps, et d'autre part le taux de perte de masse global, soit la dérivée de perte de masse dm_s/dt . Le comportement dans le cas pyrolyse sous argon, avec ou sans oxydation du *char*, est assez similaire et montre une asymptote du taux de perte de masse. Les pertes de masse sont fortement liées à la pyrolyse et assez peu à l'oxydation, à cause de la faible quantité de *char* produite dans ce cas. La perte de masse relative est certes faible (de 0.50% à 0.53% de la masse totale du disque de T700M21), mais représente de 163.1mg à 172.9mg.

FIG. V.11 – CHAMPS DE FRACTIONS VOLUMIQUE DE *char* ET DE PHASE GAZEUSE À $t = 350s$ (ZOOM PARTIE CENTRALE)FIG. V.12 – FRACTIONS VOLUMIQUES DE *char* À $t = 350s$ EXTRAITS EN FACE AVANT SANS PRISE EN COMPTE DU TRANSPORT DE LA PHASE GAZEUSE

Les figures V.14a et V.14b montrent les champs de conductivité thermique à $t = 300s$ dans les configurations de pyrolyse sous argon et de pyrolyse sous air et oxydation, dans les deux directions principales. Ces champs illustrent clairement la diminution de conductivité thermique k_{zz} et l'augmentation de k_{rr} lors des réactions de dégradation. On peut aussi constater que l'apparition importante de *char* dans la figure V.14b fait accroître les conductivités thermiques, comparativement au cas de pyrolyse seule.

La prise en compte de l'oxydation dans le volume sous-entend que l'oxygène peut pénétrer dans le matériau pour activer les réactions. L'oxydation du *char* a une influence mineure sur la réponse en température et l'avancement de la pyrolyse dans l'épaisseur du matériau. Cependant, la modification de la loi de pyrolyse en présence d'oxygène modifie plus fortement les transferts de chaleur mais des analyses plus poussées pourraient permettre de mieux comprendre la transition entre ces 2 comportements et les mécanismes associés. Dans tous les cas, le comportement en surface du matériau doit être similaire au mécanisme de dégradation caractérisé sous air par ATG pour un matériau thermiquement

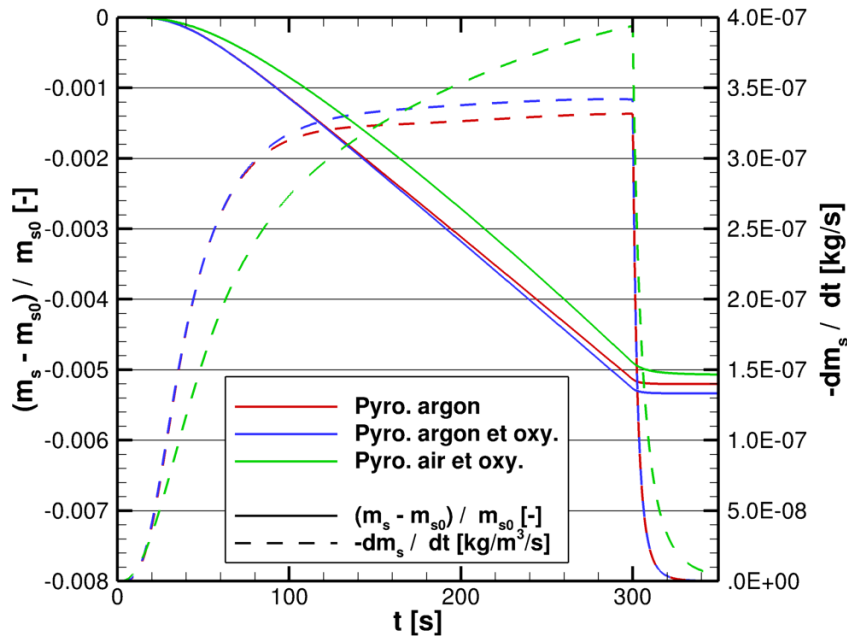


FIG. V.13 – MASSE ET DÉRIVÉE DE PERTE DE MASSE DU MATÉRIAU AU COURS DU TEMPS SANS PRISE EN COMPTE DU TRANSPORT DE LA PHASE GAZEUSE

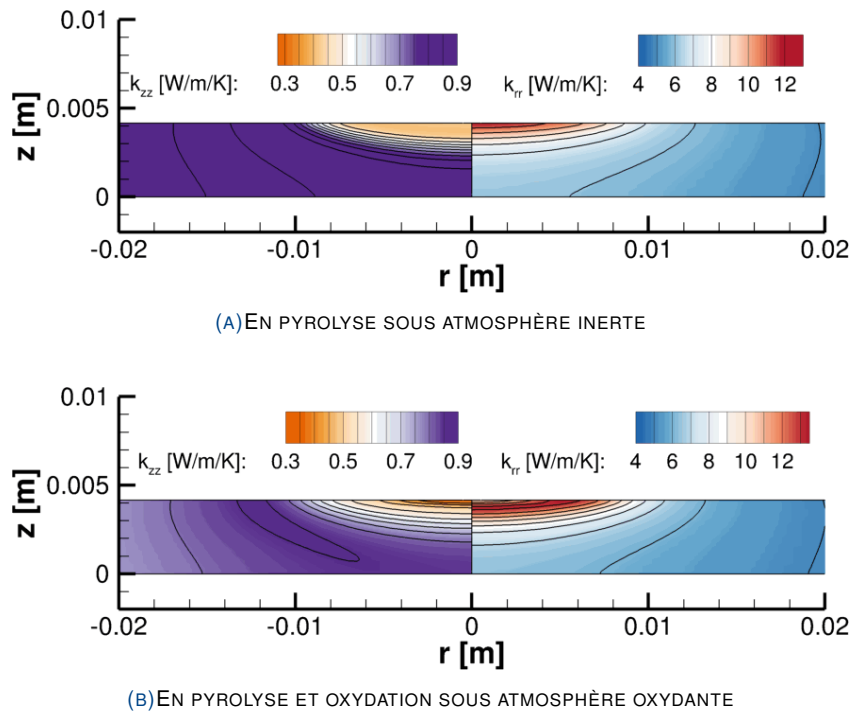


FIG. V.14 – CHAMPS DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE RADIALE (DANS LE PLAN) ET VERTICALE (HORS-PLAN) À $t = 300s$

fin.

3 Dégradation du T700M21 avec transport de la phase gazeuse

La prise en compte du transport de la phase gazeuse est étudiée car elle est directement couplée aux transferts de chaleur, et donc aux réactions de dégradation dans le matériau. Les configurations réactionnelles de pyrolyse simple sous argon et de pyrolyse sous air avec oxydation du *char* sont présentées, en comparaison à la réponse du matériau sans advection. Afin de limiter les simulations à des temps raisonnables, la perméabilité du milieu a été seuillée à une valeur $K_{P_{max}} = 10^{-14} m^2$. Une étude de sensibilité sur des temps courts montre que cette valeur seuil affecte peu l'écoulement,

même dans le cas de production gazeuse importante. Les champs de température et de pression interne sont représentés en vue miroir entre $t = 50s$ et $t = 300s$ à intervalle régulier de $50s$ en figure V.21 pour le cas avec pyrolyse et oxydation. Les conditions aux limites de pressions imposées sur l'ensemble des faces externes du domaine (sauf le long de l'axe de symétrie) font que les gaz de décomposition se concentrent au cœur du matériau, dans la zone autour de l'axe de symétrie du domaine numérique.

La figure V.15 montre l'évolution des pressions internes du matériau au cours du temps le long du plan médian (à $z = 2.08mm$) à différentes distances par rapport à l'axe ($r = 0mm$, $r = 10mm$ et $r = 15mm$) pour les deux configurations réactionnelles précédemment citées. Le maximum de pression le long de l'axe de symétrie pour la configuration avec pyrolyse et oxydation vaut $P = 4.96bar$, tandis que dans le cas avec pyrolyse seule la pression interne n'atteint que $P = 3.54bar$. Cette valeur moins importante dans le cas de pyrolyse seule est liée essentiellement à la pénétration plus faible de cette réaction que dans la seconde configuration. Le pic de pression se déplace depuis l'axe de symétrie vers les zones périphériques, comme le révèlent les champs de pression en figure V.21, au-delà de $r = 10mm$ pour le cas pyrolyse et oxydation et dans une région moins étendue pour le cas avec pyrolyse seule. À $r = 15mm$, la pression est toujours en train d'augmenter au moment de l'arrêt du chauffage laser, comme le montre la figure V.15. Cet arrêt à $t = 300s$ entraîne une chute brutale de pression sur l'ensemble du matériau.

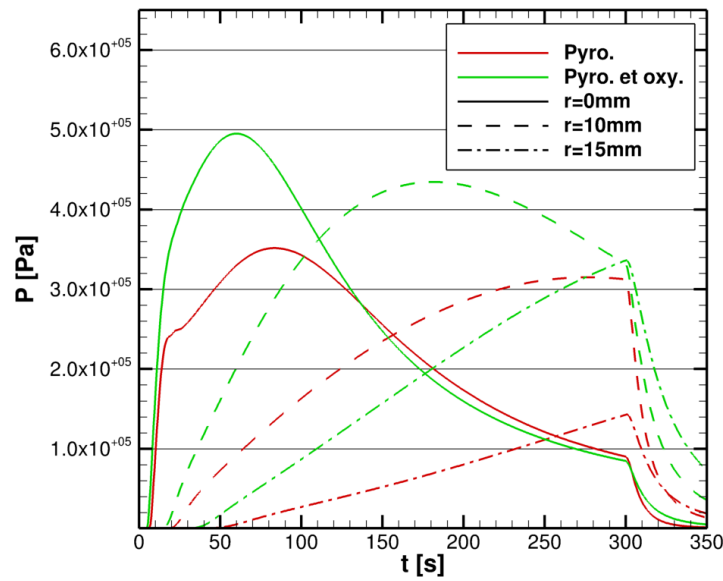


FIG. V.15 – PRESSIONS INTERNES DU MATÉRIAU AU COURS DU TEMPS EXTRAITES AU PLAN MÉDIAN SUIVANT L'ÉPAISSEUR DU MATÉRIAU ($z = 2.08mm$) ET À DIFFÉRENTES DISTANCES PAR RAPPORT À L'AXE

L'éjection des gaz de décomposition se fait majoritairement par la face avant du matériau et dans une moindre mesure sur la face arrière non impactée par le flux laser, comme le montrent les vecteurs \vec{v}_g de la figure V.21. Bien que les gradients de pression entre la face avant et la face arrière du matériau soient du même ordre de grandeur, la perméabilité du milieu évolue au cours de la dégradation suivant une loi de Kozeny-Carman (cf. section 8 du chapitre IV - Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21). La figure V.16 montre le champ de perméabilité hors-plan du matériau à $t = 300s$ en échelle \log_{10} . On constate clairement un rapport supérieur à 1000 entre la perméabilité en face avant et en face arrière, entraînant un écart proportionnel des vitesses de filtration à gradient de pression équivalent.

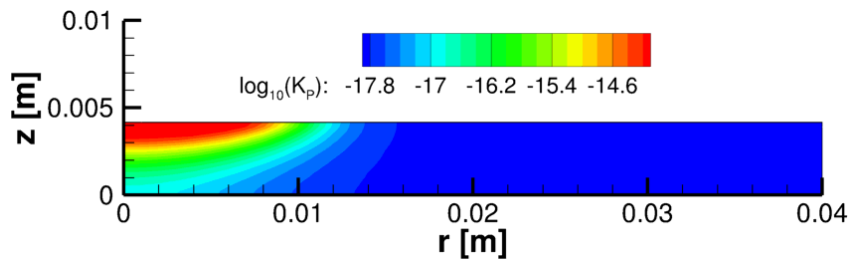


FIG. V.16 – CHAMP DE PERMÉABILITÉ HORS-PLAN DU MATÉRIAU À $t = 300s$ EN ÉCHELLE \log_{10}

Les zones de maximum de pression visibles en figure V.21 ne correspondent pas aux zones d'intense production de gaz de décomposition. Les figures V.17a et V.17b montrent les champs de productions des gaz de pyrolyse g_p et des gaz d'oxydation du char CO_2 à $t = 50s$ et $t = 200s$. À $t = 50s$, la zone de production maximale de gaz de pyrolyse se situe autour du centre la face avant pour une valeur $\dot{\omega}_{gp} = 3.5kg/m^3/s$ tandis que la production de CO_2 est négligeable. À $t = 200s$,

la production de gaz de pyrolyse est beaucoup moins importante et la production de CO_2 atteint $\dot{\omega}_{CO_2} = 0.85 \text{ kg/m}^3/\text{s}$ au centre de la face avant. On peut remarquer que les zones de forte pression (cf. Fig. V.21) ne correspondent ni aux zones de forte production de gaz de décomposition ni aux zones de fortes perméabilités. Une production relativement faible de gaz et une augmentation de température en zone avec une faible perméabilité suffisent à entraîner une accumulation locale de gaz en zone confinée, et donc une montée en pression importante.

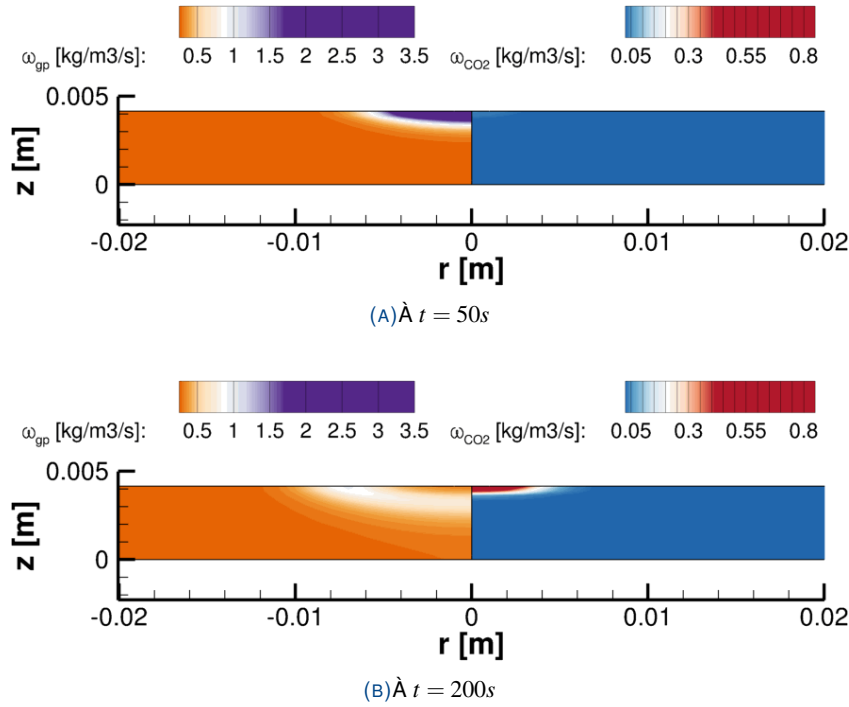


FIG. V.17 – CHAMPS DE PRODUCTION DE GAZ DE PYROLYSE ET DE GAZ D'OXYDATION DU *char* À DIFFÉRENTS INSTANTS

Les figures V.18a et V.18b montrent les extractions de température au centre de la face avant et de la face arrière au cours du temps, comparées aux valeurs de température sans advection de la phase gazeuse. On constate un comportement équivalent de la température avant $t = 30s$, puis un ralentissement de la montée en température en face avant. L'advection des gaz, éjectés majoritairement par la face avant, entraîne une baisse de température de $21K$ à $23K$ à $t = 300s$. En face arrière cependant, les effets de ce transport sur la réponse en température sont négligeables et entraînent un écart maximum de $1.5K$ pour les deux configurations.

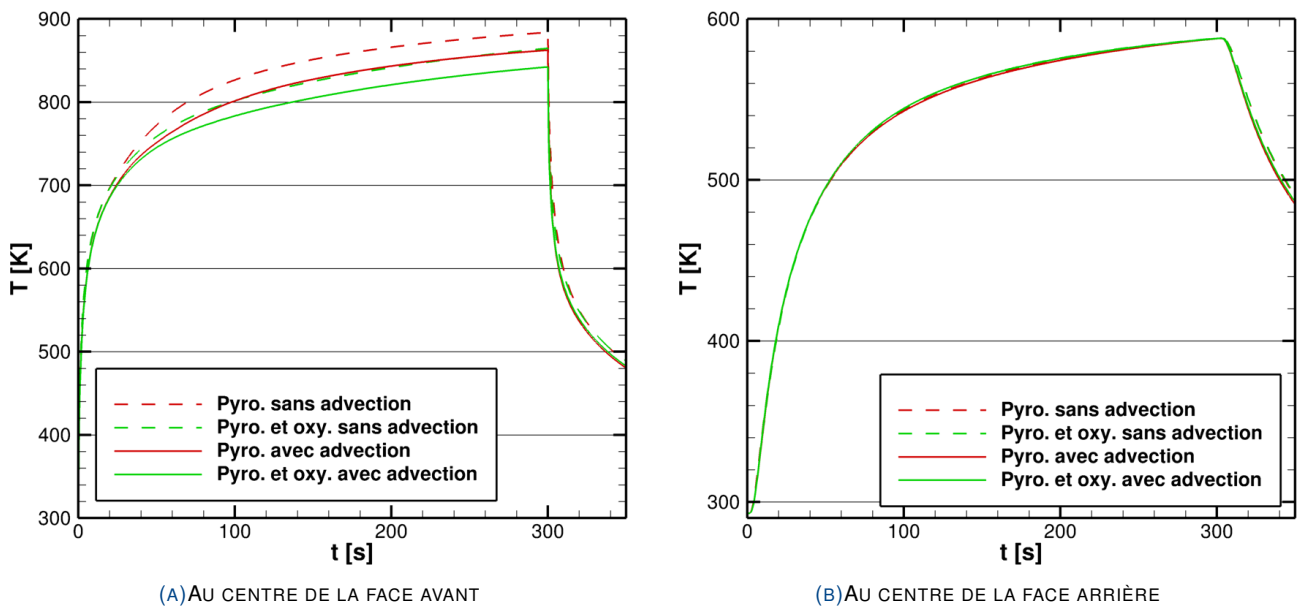


FIG. V.18 – ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE AU COURS DU TEMPS AVEC TRANSPORT DE LA PHASE GAZEUSE DANS LE MATÉRIAU

Bien que les seules différences de température notables se situent en zone dégradée, ces écarts ont un effet sur

l'avancement des réactions et donc sur le front de *char* observable en face avant. La figure V.19 montre les fractions volumiques de *char* le long de la face impactée après dégradation, dans les cas avec et sans transport de la phase gazeuse. Si on considère seulement la réaction de pyrolyse sous argon, le front de *char* en face avant est quasiment identique sans et avec prise en compte de l'advection des gaz de décomposition. En prenant en compte l'oxydation, la disparition du *char* au centre la face avant est moins avancée de 81%, due à la diminution de température du fait de l'éjection des gaz de pyrolyse.

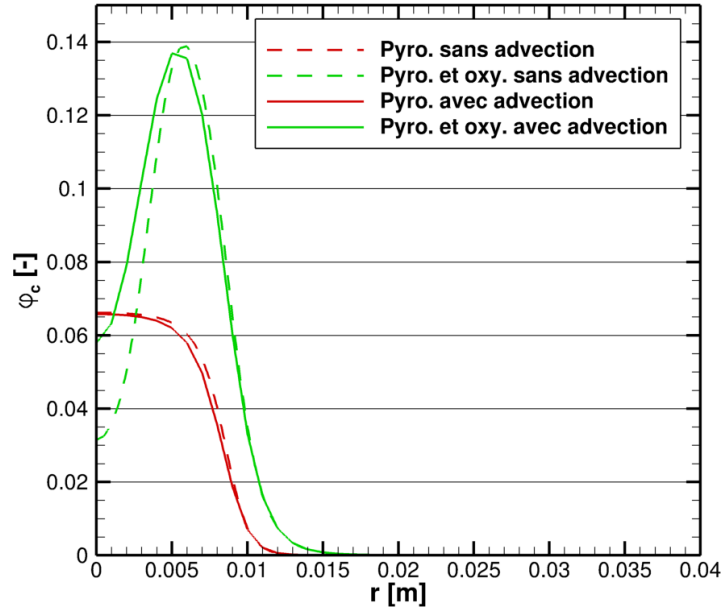


FIG. V.19 – FRACTIONS VOLUMIQUES DE *char* À $t = 350s$ EXTRAITS EN FACE AVANT AVEC PRISE EN COMPTE DU TRANSPORT DE LA PHASE GAZEUSE

La figure V.20 montre l'évolution des vitesses moyennes d'éjection de la phase gazeuse pour les différentes réactions considérées à $t = 50s$, $t = 100s$ et $t = 300s$. La vitesse maximale d'éjection atteint $\|\vec{v}_g\| = 2.95cm/s$ pour le cas avec pyrolyse seule à $t = 100s$ et $\|\vec{v}_g\| = 2.53cm/s$ dans le cas avec pyrolyse et oxydation du *char*. On remarque que les valeurs maximales ne sont pas forcément centrées autour de l'axe de symétrie, mais peuvent se déplacer vers les zones périphériques au cours de la dégradation, en fonction des relations entre production gazeuse, gradient de pression et perméabilité du milieu. La zone de dégazage en face avant s'écarte de plus en plus de l'axe et a tendance à s'uniformiser dans la zone centrale de l'échantillon, comme il est possible de le constater sur la figure V.21.

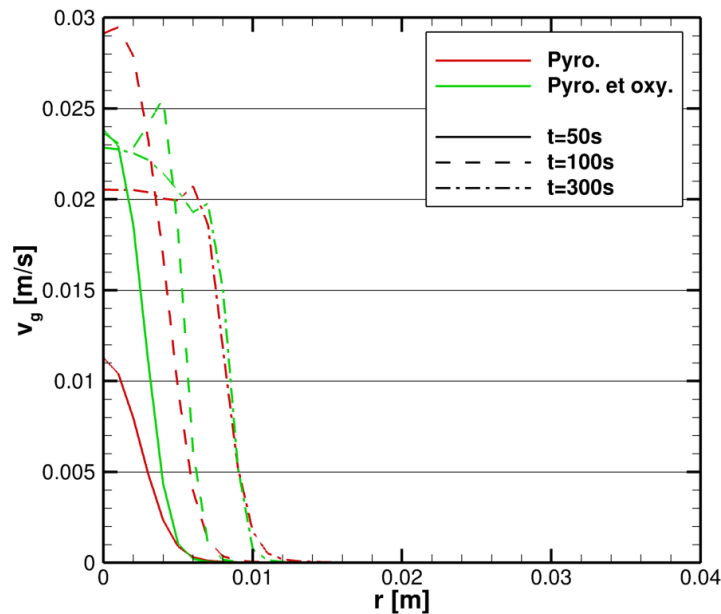


FIG. V.20 – VITESSES MOYENNES D'ÉJECTION DE LA PHASE GAZEUSE EN FACE AVANT EXTRAITES À DIFFÉRENTS INSTANTS

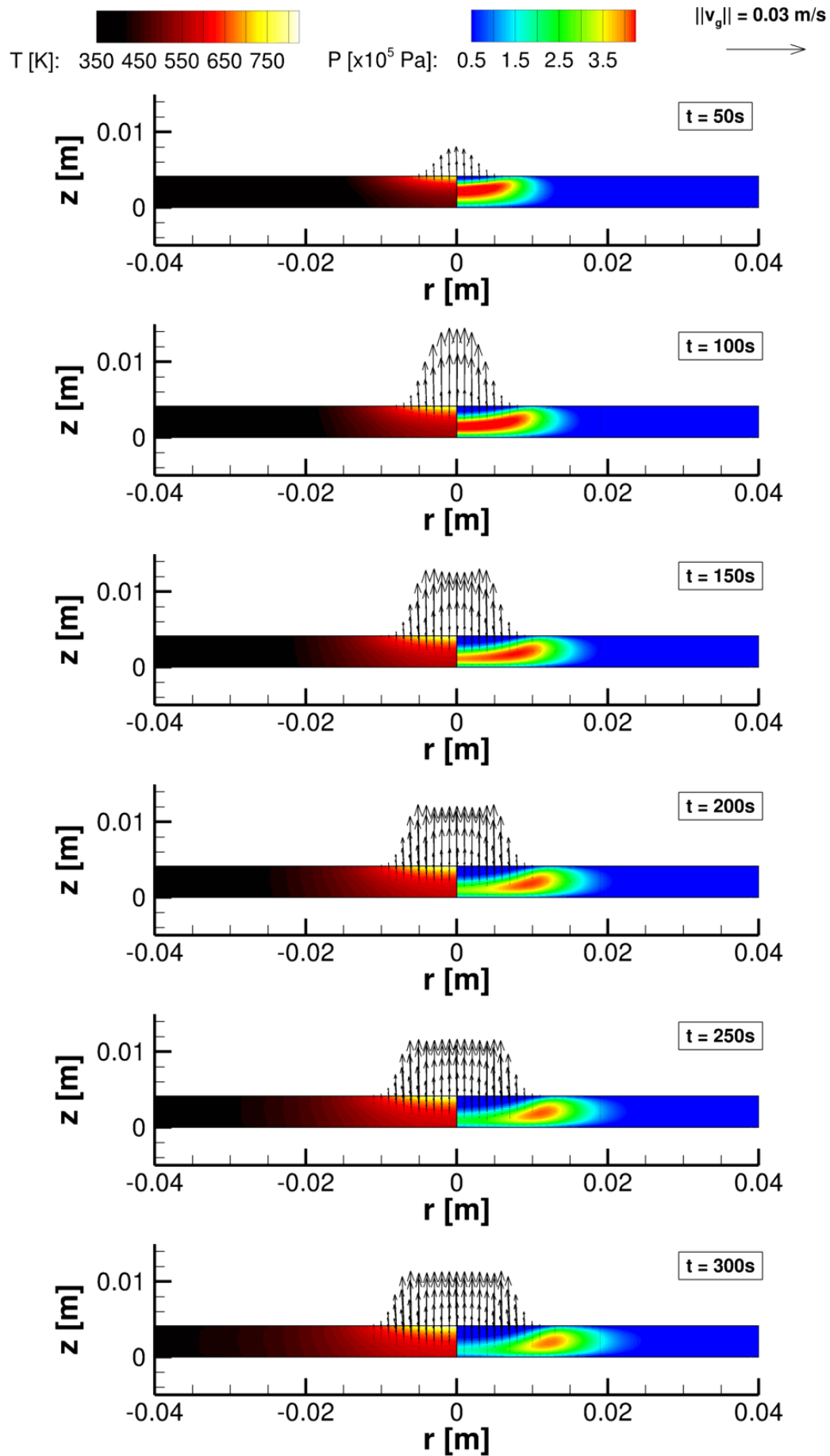


FIG. V.21 – CHAMPS DE TEMPÉRATURE, DE PRESSION, ET VITESSES DE LA PHASE GAZEUSE À DIFFÉRENTS INSTANTS DE LA DÉGRADATION

4 Analyse des résultats expérimentaux

Cette section présente les résultats de mesures expérimentales de dégradation sous flux laser du T700M21. Ces mesures ont été réalisées grâce au montage expérimental BLADE décrit en section 1.1 de ce chapitre sur trois échantillons de matériau quasi-isotrope afin d'évaluer la reproductibilité des mesures.

4.1 Mesures de températures en face arrière par thermographie infra-rouge

Dans un premier temps, nous nous intéressons uniquement aux relevés de température en face arrière du matériau réalisées grâce à une caméra infrarouge sur l'ensemble de la face arrière des échantillons. La figure V.22 présente les mesures de température sur les trois échantillons testés sous flux laser et comparés aux résultats du modèle numérique équivalent simulé dans MoDeTheC. Des barres d'erreur ont été ajoutées aux mesures thermographiques, comptabilisant les incertitudes de la caméra, du taux de transmission du hublot de $ZnSe$ et de l'émissivité du matériau à l'état vierge. Cette marge d'erreur est estimée à 2.5% de la différence entre les températures mesurées et initiales en degrés Celsius. Les mesures de température en centre de face arrière montrent un comportement continu jusqu'à $t = 150s$ avec une répétabilité des mesures variant en amplitude de 6.2K au maximum. Après $t = 150s$, on observe pour l'ensemble des échantillons des chutes brutales de la température à différents instants jusqu'à la fin de la chauffe à $t = 300s$. Ces discontinuités ont un aspect aléatoire dans le temps et peuvent provoquer une chute de température de 49K (échantillon 3). Elles sont associées à un endommagement du matériau (délaminage ou décohésion fibres/matrice), ayant pour effet de provoquer une barrière thermique. Un endommagement du matériau produit une couche mince remplie de gaz de décomposition, qui limite fortement les transferts de chaleur à travers le composite. Actuellement, le modèle de dégradation thermo-chimique ne peut pas évaluer les endommagements du matériau et les conséquences associées sur les transferts thermiques.

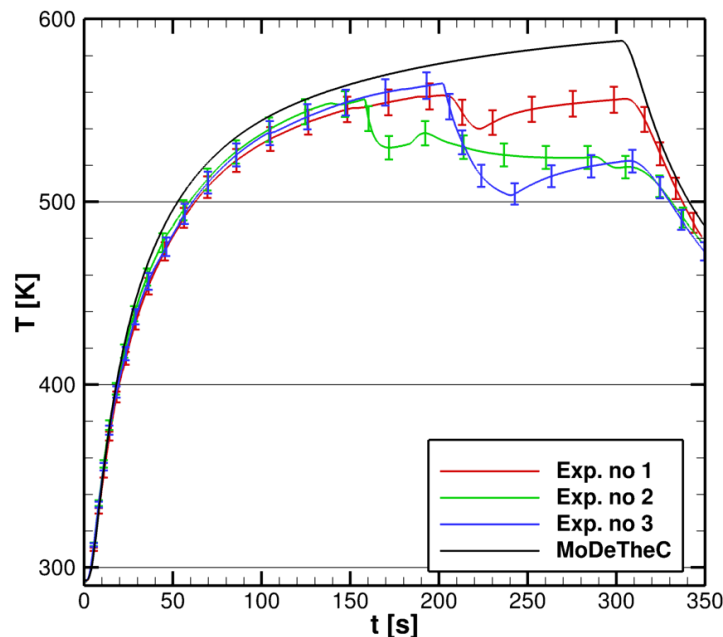


FIG. V.22 – COMPARAISONS DE TEMPÉRATURES AU CENTRE DE LA FACE ARRIÈRE ENTRE LE SOLVEUR MODeTheC ET LES MESURES THERMOGRAPHIQUES SUR DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS

La comparaison des mesures aux résultats issus du modèle numérique au centre de la face arrière en figure V.22 montrent une très bonne évaluation de la température dans les premiers instants de la dégradation. Au-delà de 480K, la réponse en température commence à être surestimée par rapport aux mesures dans la plage d'erreurs de mesure. À $t = 150s$, la différence de température entre le modèle est de 9.2K à 13.3K pour l'ensemble des échantillons testés, soit 2.6K à 6.8K en tenant compte des marges d'erreur expérimentales. Les principales incertitudes du modèle numérique proviennent des valeurs de conductivités à hautes température, qui ont été extrapolées au-delà de la température limite de caractérisation du montage BLADE. Ces propriétés à hautes températures ont un effet important sur la réponse en température en face arrière du matériau. D'autre part, des micro-fissures et/ou micro-décohésions peuvent également apparaître en profondeur au sein du matériau et constituer un signe précurseur d'un endommagement plus important du stratifié visible macroscopiquement. L'effet macroscopique de ces ruptures de liaisons locales peut freiner les transferts de chaleur dans la direction de l'épaisseur du matériau sans faire apparaître de rupture sur l'évolution de température en face arrière ; les transferts de chaleur par conduction lissant ces micro-discontinuités locales. Il reste cependant délicat de vérifier la véracité de ce scénario même si des micro-endommagements sont visible sur les coupes (cf. Fig. V.31b)

réalisées sur les échantillons. En effet, ces observations post-essai ne permettent pas de mettre en évidence la chronologie des événements.

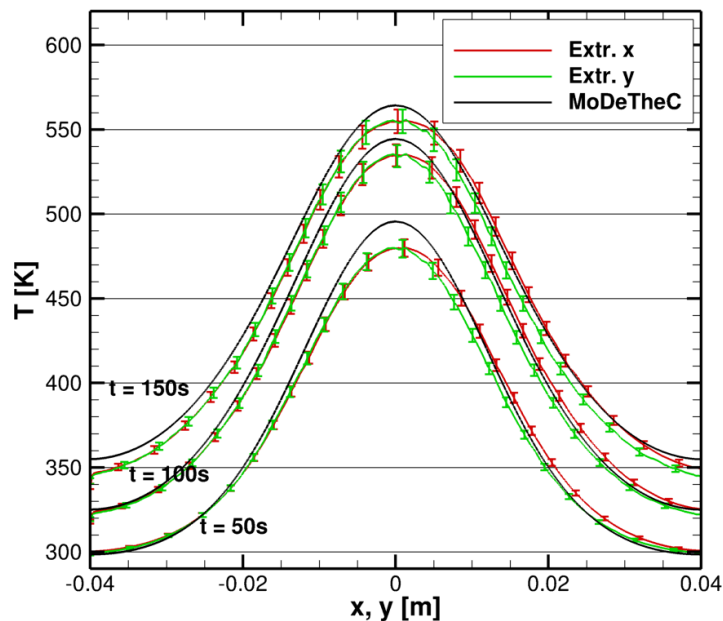


FIG. V.23 – COMPARAISONS DE TEMPÉRATURES EN FACE ARRIÈRE À DIFFÉRENTS INSTANTS ENTRE LE SOLVEUR MoDeTheC ET LES MESURES THERMOGRAPHIQUES SUR L'ÉCHANTILLON NO 3

La figure V.23 montre les comparaisons de températures en face arrière entre le solveur MoDeTheC et les profils de températures de l'échantillon 3 extraits selon l'axe vertical et horizontal du plan de visualisation en face arrière à $t = 50s$, $t = 100s$ et $t = 150s$. Le profil semble légèrement non axisymétrique dans le sens des $x > 0$ et ce dès les premiers instants. Cette différence de température peut être liée à un décalage de l'échantillon par rapport au centre du faisceau laser. On note une différence de température au centre de l'échantillon entre les mesures et le modèle numérique de 13K à 50s, 8K à 100s et 6K à 150s. Les écarts de température deviennent beaucoup moins importants dans les régions périphériques du centre de l'échantillon ($r > 10mm$), là où les incertitudes des propriétés thermiques à hautes températures sont plus faibles.

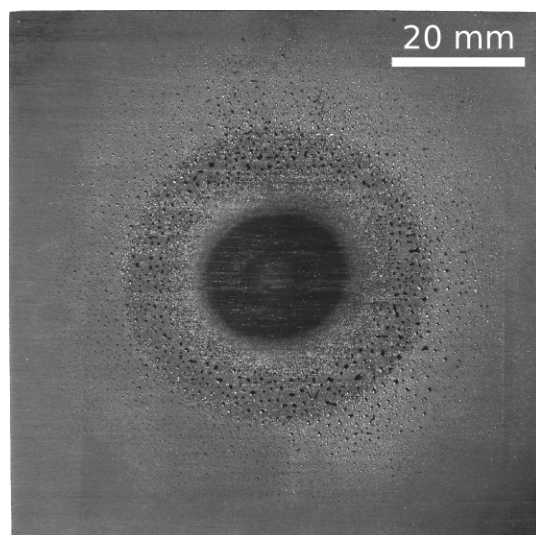
4.2 Mesures de perte de masse et visualisation des états de surface

Afin de compléter les comparaisons des champs de température sur la face arrière, des analyses post-dégradation de perte de masse et des visualisations de faces dégradées et en coupe transverse ont été réalisées. Les mesures de perte de masse (qui n'ont pas pu être réalisées en temps réel au cours de la dégradation) sont de 168.6mg pour l'échantillon 2 et de 143.3mg pour l'échantillon 3². Les simulations MoDeTheC (avec réactions et transport de gaz) ont permis d'évaluer une perte de masse dans le cas avec pyrolyse seule de 170.2mg et dans le cas avec pyrolyse et oxydation du char de 163.1mg. Du fait que le modèle proposé ne tienne pas compte de la diffusion de dioxygène dans le matériau, la dégradation du matériau ne correspond pas simplement à une réaction de pyrolyse seule ni à des réactions de pyrolyse et oxydation sous air. Ces valeurs de perte de masse montrent que la dégradation du matériau est une combinaison de cet ensemble de réactions.

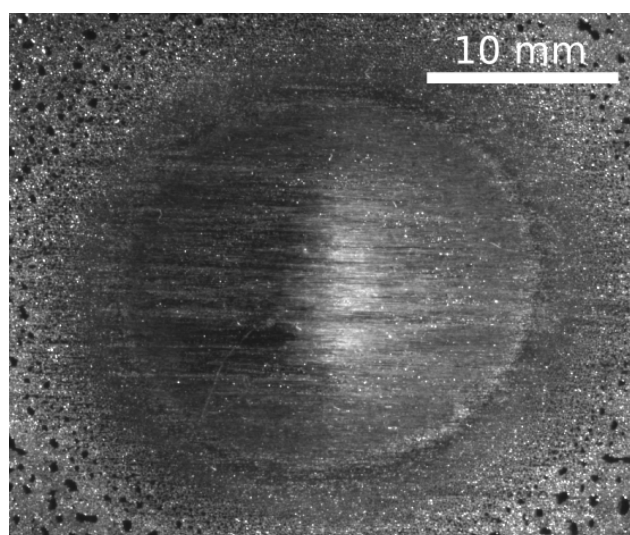
La prise en compte de l'oxydation dans le volume sous-entend que l'oxygène peut pénétrer dans le matériau pour activer les réactions. L'oxydation du char a une influence mineure sur la réponse en température et l'avancement de la pyrolyse dans l'épaisseur du matériau (cf. section 2.2). Cependant, la modification de la loi de pyrolyse en présence d'oxygène modifie plus fortement les transferts de chaleur et des analyses plus poussées pourraient permettre de mieux comprendre la transition entre ces deux comportements et les mécanismes associés. De plus, les endommagements subis par le matériau ont un effet sur les transferts de chaleur, et donc sur l'avancement des réactions et les pertes de masse associées. Dans tous les cas, le comportement en surface du matériau doit être similaire au mécanisme de dégradation caractérisé par ATG sous air.

Les figures V.24a à V.24c montrent les prises de vue de la face dégradée des échantillons 1 et 3 de T700M21. On aperçoit au centre de ces échantillons une zone centrale où l'on distingue assez nettement l'orientation horizontale des

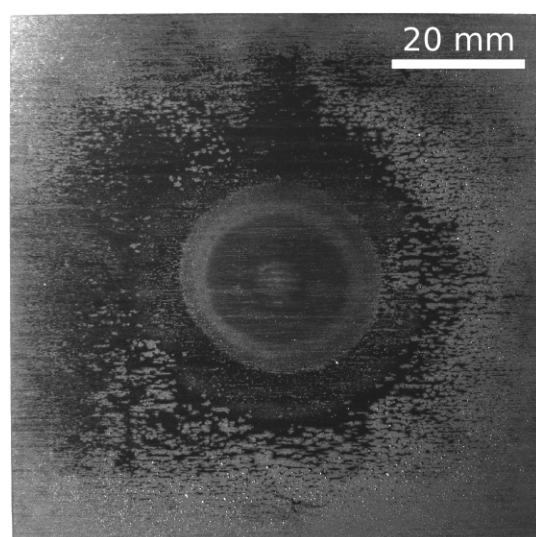
2. Les mesures de perte de masse de l'échantillon 1 n'ont pas été réalisées.



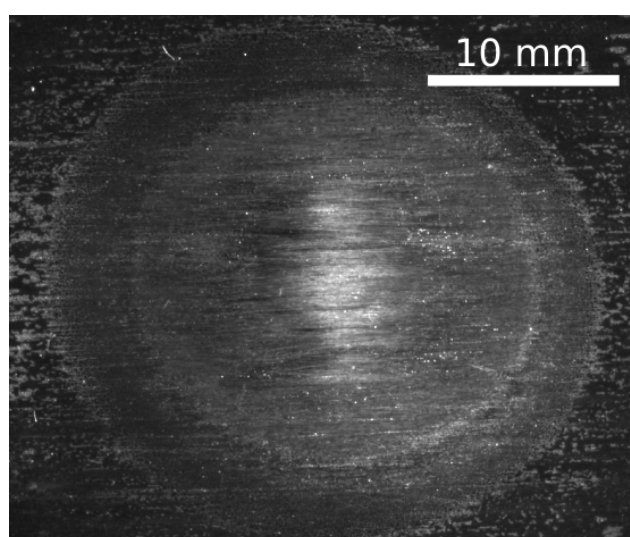
(A) ÉCHANTILLON 1, VUE GLOBALE



(B) ÉCHANTILLON 1, ZOOM CENTRAL



(C) ÉCHANTILLON 3, VUE GLOBALE



(D) ÉCHANTILLON 3, ZOOM CENTRAL

FIG. V.24 – PRISES DE VUE EN FACE DÉGRADÉE DE 2 ÉCHANTILLONS DE T700M21 (EN VUE GLOBALE ET ZOOM CENTRAL)

fibres. La zone périphérique du disque central se présente sous forme d'un anneau d'aspect uniforme dont le diamètre interne moyen³ varie sur l'ensemble des échantillons de 18.28mm à 20.97mm et dont l'épaisseur varie de 1.22mm à 4.07mm. Les figures V.24b et V.24d montrent un zoom $\times 40$ des anneaux périphériques des échantillons 2 et 3. Cet anneau peut être attribué à un front d'un état intermédiaire de dégradation, correspondant très probablement à l'état *char*. Les courbes de fraction volumique de *char* en face avant (cf. Fig. V.19) montrent que le modèle thermo-chimique fait apparaître un anneau de dégradation, mais dont les fronts de formation et de dégradation sont moins marquées que dans les observations expérimentales. De plus, la valeur maximale de *char* après dégradation se situe à 6.3mm de l'axe dans la simulation numérique tandis que les valeurs observées montrent une position moyenne de ce front à 9.8mm de l'axe. Des observations en coupe interne du matériau, mais aussi avec des moyens d'observation plus avancés (de type microscope électronique à balayage et/ou spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier), sont nécessaires pour comprendre la composition de cet anneau issu de la dégradation du T700M21. D'autre part, le résultat final issu de MoDeTheC ne prend pas en compte l'endommagement par délaminage du matériau contrairement au cas expérimental où ce phénomène apparaît clairement. La barrière thermique créée par ce phénomène limite fortement les transferts de chaleur dans l'épaisseur du matériau mais accentue a contrario les transferts de chaleur dans le plan en amont du délaminage. Ainsi, dans le cas expérimental, il est fort probable que cette zone se retrouve davantage dégradée qu'en l'absence de délaminage comme c'est le cas dans la simulation MoDeTheC. Néanmoins, durant la campagne d'essais, il n'a été possible de mettre en œuvre un essai de dégradation sans apparition de délaminage qui aurait permis de réaliser des comparaisons plus représentatives des états finaux.

3. Le diamètre interne correspond à la limite entre la zone de fibres apparentes et l'anneau.

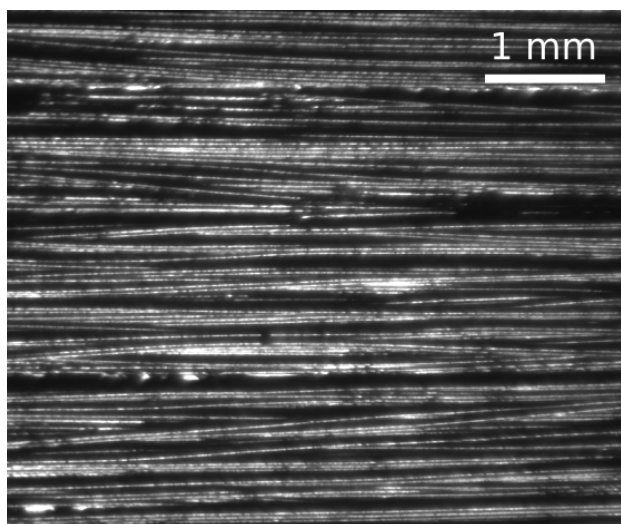


FIG. V.25 – OBSERVATIONS DE FIBRES NUES EN ZONES CENTRALES D'IMPACT LASER SUR ÉCHANTILLONS DE T700M21 DÉGRADÉS SUR ÉCHANTILLON 3

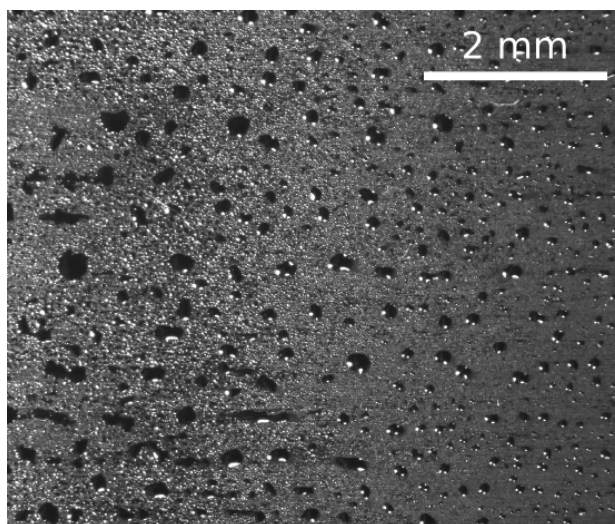
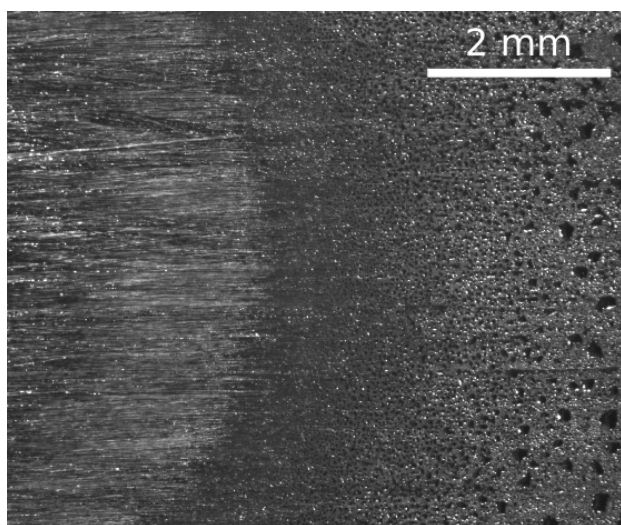
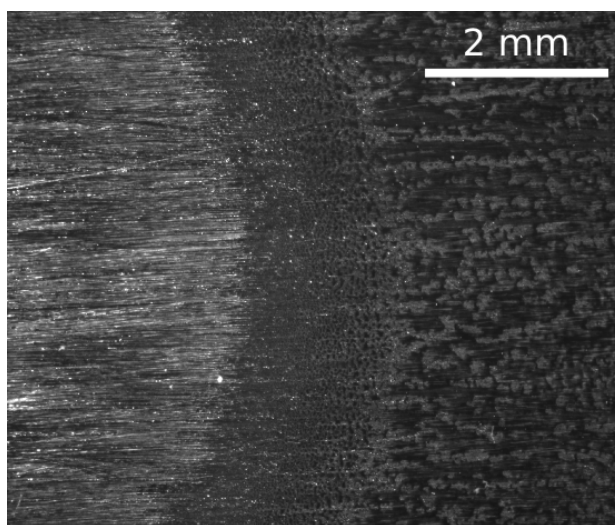


FIG. V.26 – OBSERVATIONS DE GOUTTES DE RÉSINE FONDUE EN ZONES EXTERNES D'IMPACT LASER SUR ÉCHANTILLONS DE T700M21 DÉGRADÉS SUR ÉCHANTILLON 1

Un grossissement $\times 80$ au microscope optique a été réalisé sur la partie centrale de l'échantillon 3 en figure V.25 montrant une zone de fibres nues apparentes. Suivant cette échelle d'observation, on ne peut remarquer la présence de matrice ou de résidu de matrice à l'état dégradé. Dans les différentes configurations étudiées numériquement des sections précédentes, aucune ne permet d'avoir une zone de fibres nues sur une zone aussi importante de la face dégradée. Il est possible que les hypothèses de milieu homogénéisable sur un volume élémentaire représentatif à l'échelle mésoscopique ne puissent qu'en partie décrire les transferts de chaleur et de masse sur les faces externes du matériau.



(A) ÉCHANTILLON 2



(B) ÉCHANTILLON 3

FIG. V.27 – OBSERVATIONS D'ANNEAUX D'INTERMÉDIAIRE RÉACTIONNEL EN BORDURE DE ZONES D'IMPACT LASER SUR ÉCHANTILLONS DE T700M21 DÉGRADÉS

La figure V.26 montre des observations de gouttes de résine fondue sur l'échantillon 1. Ces gouttes de résine sont observables dans les zones périphériques externes du flux laser sur les échantillons 1 et 2 (cf. Fig. V.24a et V.27a) et traduisent un changement de phase de la résine époxy suite à une élévation de température. Ni la fusion de la résine ni le transport de la phase liquide générée ne sont pris en compte dans le modèle thermo-chimique de dégradation. Cependant, les analyses DSC de dégradation sous air et sous argon du T700M21 ne montrent pas d'influence significative de la fusion de la résine sur les transferts thermiques. Cette réaction de fusion est de fait globalisée dans la réaction de pyrolyse du matériau d'un point de vue énergétique. Seul le transport de cette phase liquide peut avoir une influence sur la dégradation du matériau et peut justifier la prise en compte d'une sous-réaction de changement de phase avec transport de liquide et de gaz dans un milieu poreux complexe équivalent. Les visualisations de l'échantillon 3 en figure V.24c et V.27b montrent une formation de film solidifié suite à la transformation de phase de la résine et non de gouttes de résine. Cette formation de film montre que soit la production de phase liquide était plus importante que sur les échantillons précédents, soit que

la température, et donc la tension de surface de cette phase, était modifiée. Dans tous les cas, ce film solidifié peut être attribué à des différences de propriété mais aussi au délaminage important sur cet échantillon (cf. Fig. V.22).

Des coupes transverses suivant l'axe médian (avec le premier pli à 0°), suivi d'un polissage, ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons dégradés. La figure V.29 montre une visualisation au microscope optique d'une zone vierge de l'échantillon 2, avec quatre plis du matériau suivant quatre orientations différentes dont les zones d'interplis sont marquées par des lignes bleues horizontales. On aperçoit d'une part des zones claires à forte concentration de fibres (formées par les torons de fibres lors de l'élaboration du stratifié) et d'autre part des zones foncées à forte concentration de matrice. Dans ces dernières zones, on note aussi la présence de nodules thermoplastiques (billes très foncées) de dimension supérieure aux fibres, qui amplifient les hétérogénéités de concentration fibre/matrice.

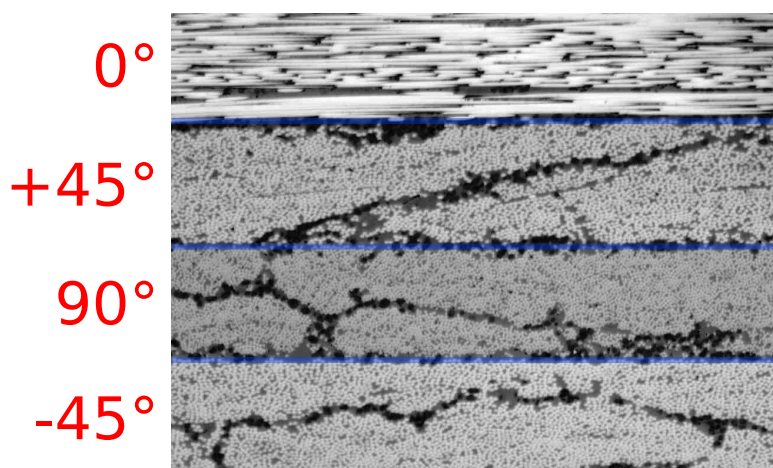


FIG. V.28 – VUE EN COUPE TRANSVERSE DE L'ÉCHANTILLON 2 DANS UNE ZONE VIERGE

La figure V.29 montre une vue globale du plan de coupe pour l'échantillon 3. On remarque dans la zone centrale proche de la face avant la région dégradée dont la dimension maximale dans le plan est de 19.8mm et la profondeur est de 2.12mm . Contrairement à ce qui peut être attendu des champs d'avancement des réactions, l'évolution des réactions apparaît comme discontinue à l'intérieur du matériau. Les visualisations globales ne permettent pas de distinguer la fraction de matrice vierge restante ou la consommation du *char*. On peut remarquer aussi qu'il n'y a pas de discontinuités apparentes du front de dégradation engendrées par les variations de propriétés thermiques dans les différentes directions des plis. Cette constatation confirme l'hypothèse suivant laquelle les propriétés dans le plan à l'échelle du pli peuvent être homogénéisées sur l'épaisseur du stratifié en une seule composante radiale pour un empilement quasi-isotrope. En comparaison aux visualisations en face avant, le front de dégradation observé en surface (21.0mm suivant ce plan de coupe pour l'échantillon 3) est plus grand que celui du plan de coupe. Cela montre que la dégradation de surface est différente de celle dans l'épaisseur du matériau et ne peut pas être décrite par un modèle homogénéisé *fibres – matrice – char – gaz*. Une fois de plus, l'apparition du délaminage complexifie l'analyse post-dégradation et la comparaison des résultats issus des essais et des simulations MoDeTheC.

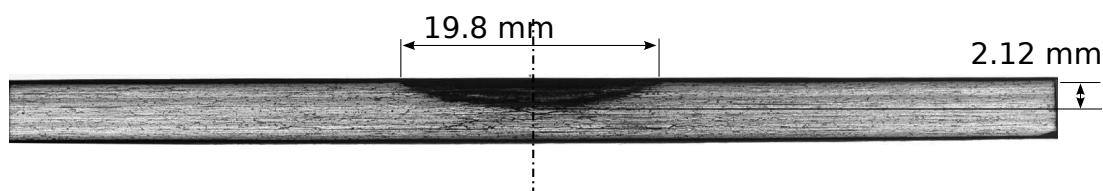


FIG. V.29 – VUE GLOBALE DE LA COUPE TRANSVERSE DE L'ÉCHANTILLON 3 APRÈS DÉGRADATION

La figure V.30 montre la superposition de la vue de coupe transverse de l'échantillon 3 (cf. Fig. V.29) et de l'iso-contour $\alpha_p = 0.19$ issue de la résolution numérique de la dégradation avec pyrolyse et oxydation du *char* sous air. Cet iso-contour reconstruit au mieux le front visible de dégradation. L'avancement $\alpha_p = 0.19$ est retenu comme valeur limite de transition visible de la pyrolyse. Néanmoins, la topologie de dégradation semble être bien capturée qualitativement par la simulation.

Le front de dégradation peut être observé en figure V.31a de manière plus détaillée pour l'échantillon 2⁴. On peut observer autour du front de pyrolyse une zone en cours de dégradation ayant subi des endommagements mécaniques. La

4. L'opération de polissage endommage la partie dégradée, ce qui explique la zone non-observable de la figure V.31a dans le coin inférieur droit.

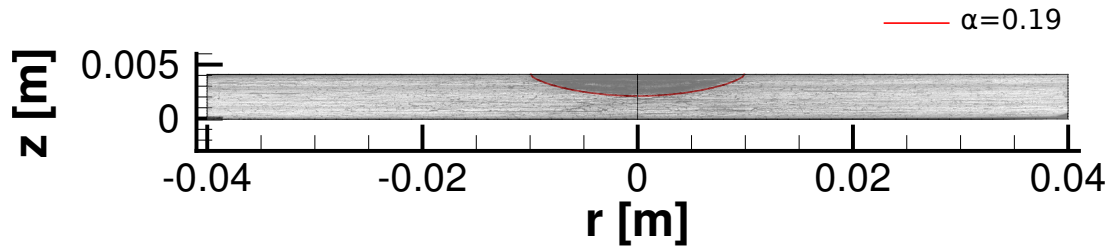
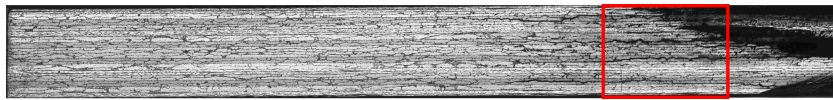


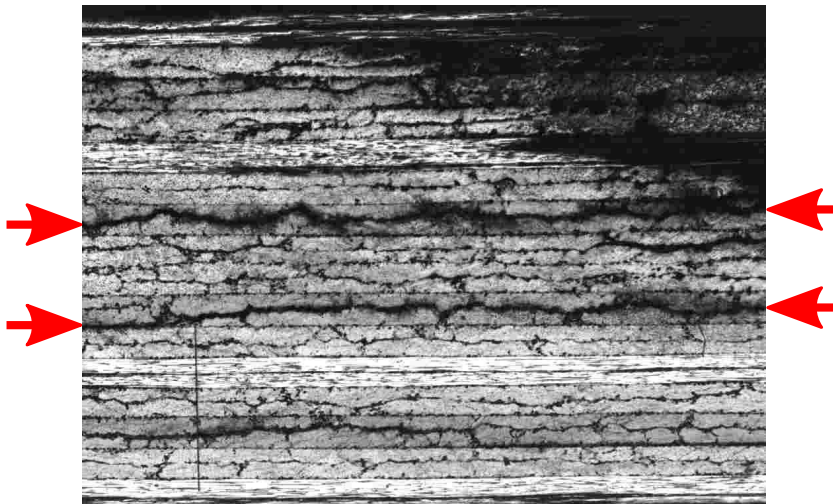
FIG. V.30 – ISO-CONTOUR $\alpha_p = 0.19$ EN VUE MIROIR SUPERPOSÉE À LA VUE DE COUPE TRANSVERSE DE L'ÉCHANTILLON 3

figure V.31b montre un zoom détaillé sur les endommagements de l'échantillon 2, qui se situent en zone à forte concentration de résine.

La figure V.31b montre la propagation de ces endommagements sur une large zone de l'échantillon (marqués par des flèches rouges), qui peuvent être responsables des discontinuités de température après 150 secondes de dégradation (cf. Fig. V.22). Les chutes brutales de température au centre des échantillons en face arrière montrent que ces endommagements se sont formés de manière soudaine. Une interprétation envisagée de ces endommagements serait que la dégradation locale par pyrolyse entraîne des micro-fissurations du matériau et, si les contraintes mécaniques internes du matériau sont suffisamment importantes, celles-ci se propagent et forment des décohésions importantes dans les zones à forte concentration de matrice, et ce même dans les régions vierges. Ceci est amplifié par la présence de nodules thermoplastiques qui accentuent les hétérogénéités entre les zones riches et pauvres en matrice. Cependant, la chronologie des endommagements dans le matériau ne peut être connue entièrement à partir des analyses post-essais et des variables dérivées comme la température en face arrière.



(A) VUE GLOBALE DES ENDOMMAGEMENTS



(B) ZOOM SUR LES ENDOMMAGEMENTS

FIG. V.31 – VUE DES ENDOMMAGEMENTS DE L'ÉCHANTILLON 2 APRÈS DÉGRADATION EN COUPE TRANSVERSE

Bilan

Le montage expérimental BLADE a permis de mettre en avant les possibilités offertes par le modèle thermo-chimique de dégradation des composites, dans un cas quasi 2D axisymétrique où les conditions expérimentales sont maîtrisées, afin de proposer un modèle numérique équivalent le plus fidèle possible à la réalité. Le modèle thermo-chimique a permis de reproduire des observations d'un front de *char* de surface et de profil de vitesse d'éjection gazeuse, qui ne peuvent être simulées suivant une approche monodimensionnelle modélisant la dégradation dans la direction de l'épaisseur du matériau uniquement. Cependant, les confrontations des résultats numériques aux observations expérimentales ont montré les limitations de ce modèle, qui ne gère pas en l'état les changements de phase, le transport des phases liquides ou les endommagements du matériau et leur rétroaction sur les transferts de chaleur et de masse. Les résultats numériques restent très satisfaisants durant la phase de pré-endommagement grâce au détail de la modélisation mise en œuvre pour décrire la dégradation dans ce matériau composite.

Analyse en couplage fluide/solide de la dégradation du T700M21 soumis à une flamme de prémélange propane/air

SOMMAIRE

1	Simulation numérique d'une flamme de prémélange impactant une plaque isotherme	153
2	Méthodologie de couplage fluide/structure	158
3	Étude de la dégradation du T700M21 en couplage aérothermique sans échanges gazeux	159
4	Étude de la dégradation du T700M21 en couplage aérothermique avec échanges gazeux	162

L'interaction d'une flamme de prémélange propane/air avec une plaque de composite T700M21 est étudiée numériquement grâce à un couplage entre le solveur MoDeTheC et le solveur fluide réactif CHARME de la chaîne de calcul CEDRE. Bien que cette étude exploratoire soit uniquement numérique, elle a été réalisée suivant la configuration du banc flamme élaborée à l'Onera DMAE en 2006 (cf. Roinard et al. [88]).

1 Simulation numérique d'une flamme de prémélange impactant une plaque isotherme

L'étude numérique représentative de ce banc flamme a été proposée au sein de la thèse de B. Baqué [89], qui traite du couplage aéro-thermo-mécanique entre une plaque plane métallique et une flamme prémélangée propane/air ou un jet chaud impactant thermiquement équivalent. Le dispositif expérimental est constitué d'un bec Bunsen générant la flamme de prémélange de vitesse d'éjection $V_0 = 2.4\text{ m/s}$, correspondant à un nombre de Reynolds de 6400. Le jet généré dans cette configuration se situe dans le régime de transition laminaire-turbulent. La configuration géométrique du dispositif et les niveaux de turbulence relativement faibles permettent de justifier une étude numérique 2D axisymétrique. Le diamètre interne de la buse vaut $D = 41\text{ mm}$ et la plaque impactée est placée à une hauteur $H = 106.6\text{ mm}$ au dessus de la buse, soit un rapport $H/D = 2.6$. Les échantillons de matériaux impactés sont des plaques carrées de 400 mm de côté et de 4.16 mm d'épaisseur.

1.1 Modèles numérique et physique

Une simulation numérique 2D axisymétrique de flamme prémélangée a été mise en œuvre, avec l'appui des travaux de B. Baqué [89]. La figure VI.1 présente la géométrie des domaines numériques fluide (en bleu) et solide (en rouge). Les

zones internes du brûleur et les zones d'impact à l'extérieur de la plaque composite (régions grisées) ne font pas partie du domaine d'étude numérique. Comme pour l'étude de la dégradation des plaques de T700M21 sous flux laser, cette modélisation 2D axisymétrique restreint le domaine d'étude au demi-plan de coupe des échantillons. Les limites de sortie des gaz et d'entrée d'air frais sont placées respectivement à 500mm de l'axe et 200mm au-dessous de la lèvre du brûleur, soit environ 25 et 10 fois le rayon interne de la buse. Les positions de ces limites sont suffisamment éloignées de la zone de combustion afin de ne pas perturber l'écoulement fluide.

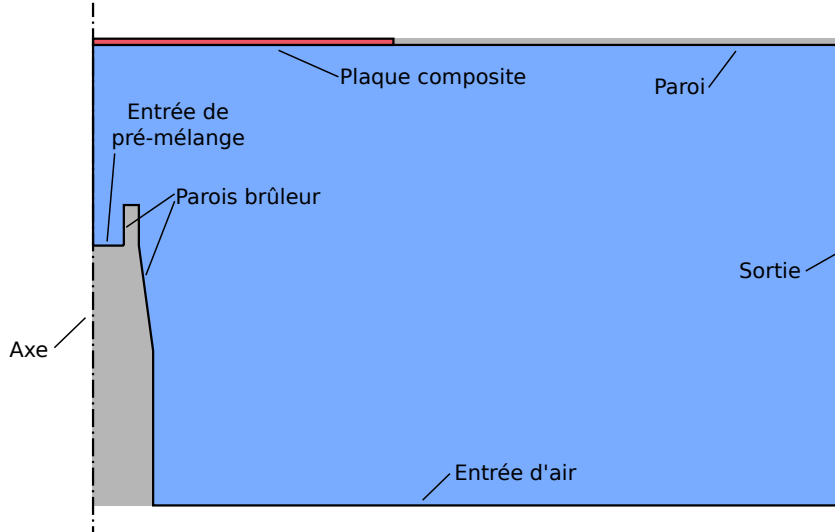


FIG. VI.1 – GÉOMÉTRIE DU DOMAINE 2D AXISYMÉTRIQUE DE LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE PROPANE/AIR

La figure VI.2a présente le maillage du domaine fluide, constitué de 41806 cellules et 67534 faces. L'utilisation d'un maillage hybride (quadrilatères et triangles) est préconisée car des raffinements aux parois et dans la zone de combustion sont nécessaires. Les zones de couche limite en proche paroi sont maillées en quadrilatères réguliers d'épaisseur minimale $10\mu\text{m}$, suivant une progression géométrique avec un facteur 1.2 entre chaque cellule sur une épaisseur totale de 2mm . Le reste du domaine est composé de mailles triangulaires de dimension 12mm dans les zones d'écoulement non-réactif et de mailles raffinées de 0.5mm dans le cône de combustion et les zones réactives, comme le montre la figure VI.2b. Afin de réduire les temps de calcul nécessaires, une résolution parallélisée de l'écoulement a été mise en place et le domaine a été partitionné en 8 sous-domaines, comme le montrent les contours épaissis de la figure VI.2a.

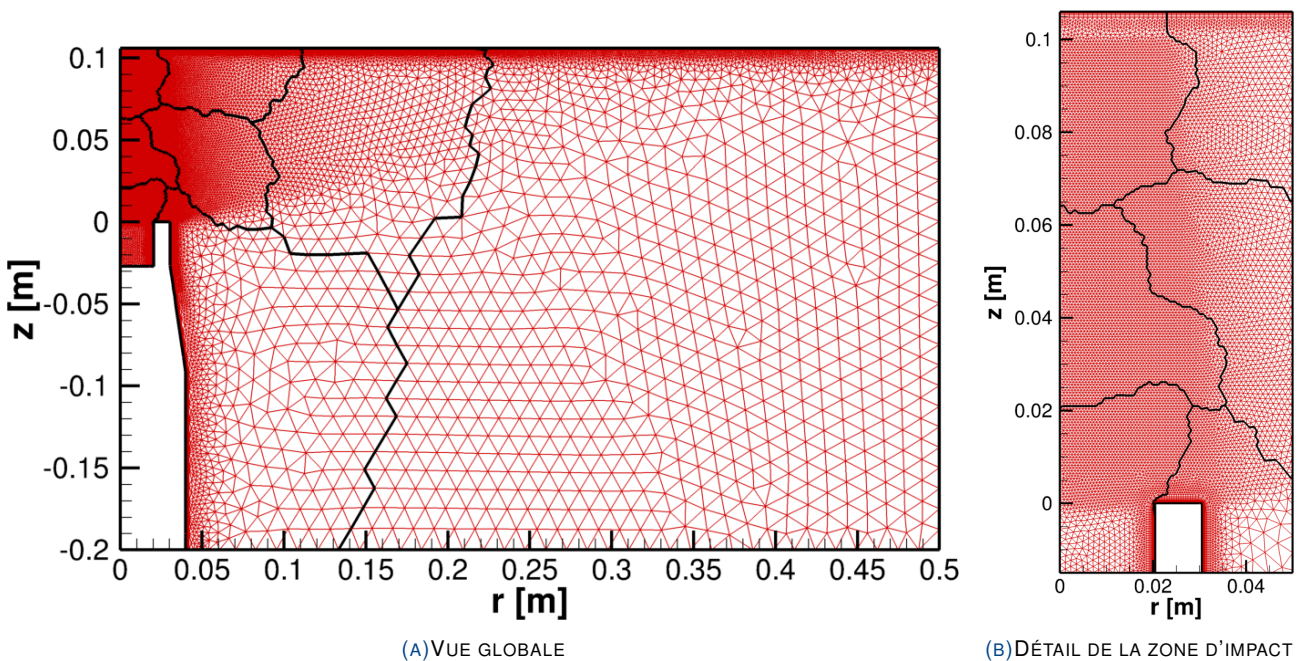


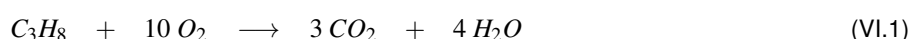
FIG. VI.2 – MAILLAGE DU DOMAINE FLUIDE DE LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE

La discrétisation spatiale des flux numériques est effectuée dans CEDRE grâce à un schéma de Roe modifié (schéma ODFI du second ordre). Une méthode Euler implicite linéarisée est utilisée lors de l'intégration temporelle, dont

le pas de temps local est limité par les variations des variables naturelles du système d'équations (3% par itération au maximum pour chaque cellule). Le pas de temps maximum est fixé à 10^{-5} secondes lors de la phase d'allumage, puis à 10^{-3} secondes lorsque les variations de pression sont moins importantes. L'effet de la gravité sur l'écoulement est négligé dans ce calcul. Une approche RANS est préconisée pour la résolution de l'écoulement, puisque l'on cherche à étudier des interactions fluide/structure avec un temps caractéristique des phénomènes dans le matériau composite beaucoup plus important que dans l'écoulement réactif¹. Le modèle de turbulence utilisé est le modèle k-L, puisque l'on vise des calculs d'impacts de jet où il s'avère plus performant que les autres modèles RANS dans CEDRE. Les nombres de Prandtl et de Schmidt turbulents ont une valeur imposée de 0.9.

La condition limite d'axe est définie comme une condition de symétrie. Les parois internes et externes du brûleur ainsi que la paroi impactée au-delà de la plaque composite sont considérées comme adiabatiques. La lèvre du brûleur est utilisée comme zone de chauffage artificiel lors des phases d'allumage, avec une température imposée de $2000K$. La limite de sortie des gaz est supposée être à pression connue et uniforme $P_{\infty} = 101\,325Pa$. L'entrée d'air (mélange standard avec $Y_{O_2} = 0.233$ et $Y_{N_2} = 0.767$) correspond à une zone de débit imposé à $0.3kg/m^2/s$ et à $T_{\infty} = 293K$.

La réaction chimique globale de combustion du propane est la suivante :



L'injection du mélange propane/air est faite en proportion stœchiométrique. Le ratio stœchiométrique, noté s , a pour valeur :

$$s = \left(\frac{Y_{O_2}}{Y_{C_3H_8}} \right)_{st} = \left(\frac{v'_{O_2} M_{O_2}}{v'_{C_3H_8} M_{C_3H_8}} \right)_{st} = 3.64 \quad (VI.2)$$

avec v' les coefficients stœchiométriques molaires. Les masses molaires du carburant C_3H_8 et du comburant O_2 valent respectivement $M_{C_3H_8} = 44g/mol$ et $M_{O_2} = 32g/mol$. Sachant qu'il existe les relations suivantes entre les fractions massiques :

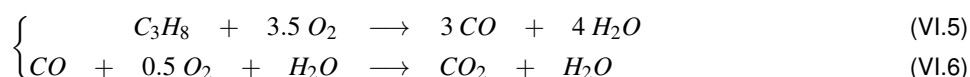
$$\frac{Y_{O_2}}{Y_{C_3H_8}} = 3.64, \quad \frac{Y_{O_2}}{Y_{N_2}} = 0.304 \quad \text{et} \quad Y_{O_2} + Y_{N_2} + Y_{C_3H_8} = 1 \quad (VI.3)$$

on peut déterminer les proportions de chacun des constituants du mélange injecté :

$$Y_{C_3H_8} = 0.060, \quad Y_{O_2} = 0.219 \quad \text{et} \quad Y_{N_2} = 0.721 \quad (VI.4)$$

La figure VI.5 montre le profil de vitesse imposé en injection du prémélange, déterminé par un calcul préliminaire d'écoulement dans le convergent interne du brûleur. Ce profil correspond à une vitesse moyenne de $2.45m/s$ en injection du prémélange. La température des gaz injectés est à $T_{\infty} = 293K$ et les scalaires de turbulence sont fixés aux limites à $k = 10^{-2}m^2/s^2$ et $L = 10^{-3}m$.

Concernant la cinétique chimique de combustion, le choix d'un modèle réduit à 2 réactions proposé par Westbrook et Dryer [90] a été fait en utilisant l'intermédiaire réactionnel CO suivant les relations :



$$(VI.6)$$

Le système de réactions décrit dans les équations VI.5 et VI.6 est un compromis entre le mécanisme réactionnel complet et le mécanisme global à 1 réaction (cf. équation VI.1). Le système réduit décrit une cinétique cohérente par rapport aux mesures expérimentales tout en permettant de suivre la concentration de CO , et donc l'état d'avancement de la combustion. La température adiabatique de combustion dans l'air est de $T_{ad} = 2392K$.

1.2 Simulation numérique de flamme impactante

Avant de mettre en place un couplage fluide/solide avec des conditions aux interfaces variables dans le temps, une simulation de flamme impactante découplée a été réalisée. La condition à l'interface avec la plaque composite correspond

1. Les approches RANS impliquent la recherche d'un état stationnaire de l'écoulement. Le pas de temps du solveur fluide ne peut être comparé au pas de temps du solveur de dégradation des composites.

à la condition initiale en paroi dans le cas d'un couplage des 2 domaines, c'est-à-dire une paroi à température connue et uniforme $T_0 = 293K$. La figure VI.3 montre le champ de température dans le domaine fluide en état stabilisé. À la sortie de la buse, la zone de gaz prémélangés se réduit, formant un cône de gaz froid. Le cône ne se referme pas avant l'impact avec la paroi froide et la combustion n'est pas présente sur la partie centrale de la plaque.

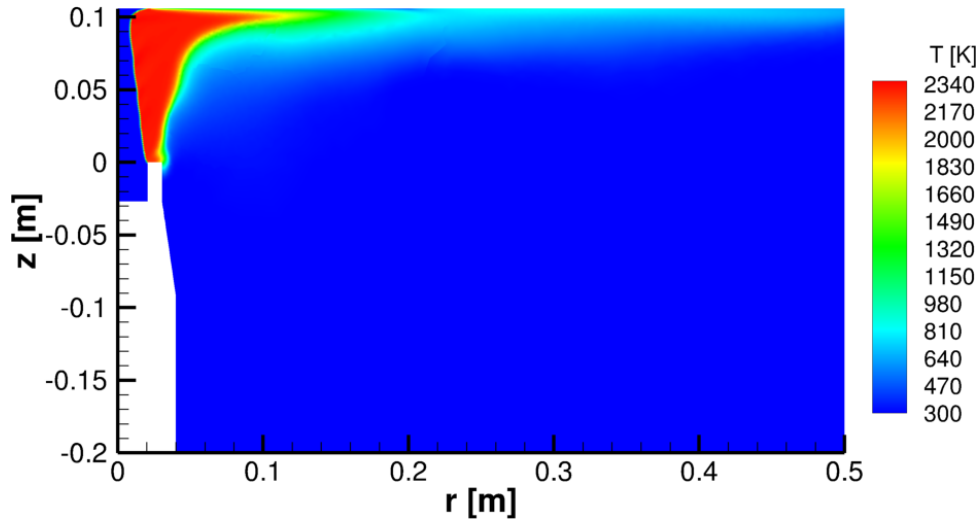


FIG. VI.3 – CHAMPS DE TEMPÉRATURE DE LA SIMULATION DE FLAMME IMPACTANTE

La flamme calculée est à cœur froid, suivant la schématisation de Milson et Chigier [91] interprétée à partir de résultats expérimentaux. La figure VI.4 représente une structure de ce type de flamme impactante, avec une zone de gaz frais, une enveloppe dans laquelle se développe la combustion et une zone d'intense combustion en proche paroi. La combustion dans cette zone est stimulée par l'augmentation de la turbulence (donc de l'intensité du mélange) à proximité de la paroi et la température calculée dans cette région est proche de la température adiabatique de combustion ($T_{max} = 2360K$).

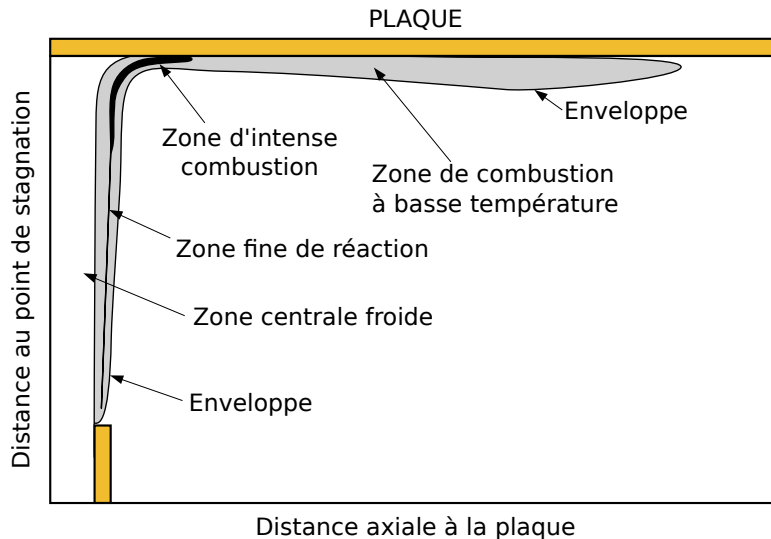


FIG. VI.4 – SCHÉMATISATION DE FLAMME IMPACTANTE À CŒUR FROID (ADAPTÉ DE MILSON ET CHIGIER [91])

La figure VI.6 montre les fractions massiques des différentes espèces gazeuses (hors N_2) extraites le long de la plaque thermostatée à $T_0 = 293K$. Dans la partie centrale, on ne trouve que des gaz frais issus du prémélange injecté jusqu'au front de combustion à $r = 20.1mm$. Après ce front de combustion, on trouve principalement les produits de combustion H_2O et CO_2 à des valeurs paliers. Au-delà de $r = 120mm$, la proportion de gaz issus de la combustion diminue et la fraction massique de O_2 augmente, montrant un mélange avec les gaz frais provenant de l'entrée d'air.

La figure VI.7 montre la pression le long de la plaque impactée, variant par rapport à la pression atmosphérique de moins de $17Pa$. Cette faible variation de pression au contact de la paroi permet d'en négliger les effets sur l'interface vue par le matériau composite. Le flux thermique convectif échangé entre la plaque et le fluide², représenté en figure VI.8, est

2. Les discontinuités du tracé des valeurs extraites le long de la paroi sont dues au partitionnement du maillage en sous-domaines.

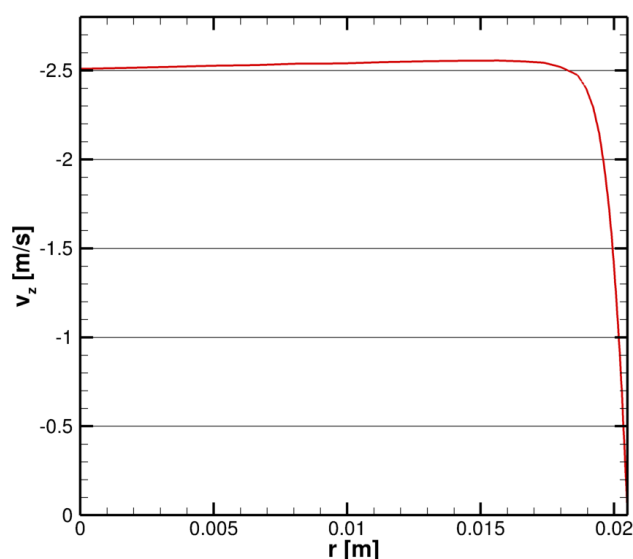


FIG. VI.5 – PROFIL DE VITESSE D'INJECTION IMPOSÉ DU PRÉMÉLANGE PROPANE/AIR

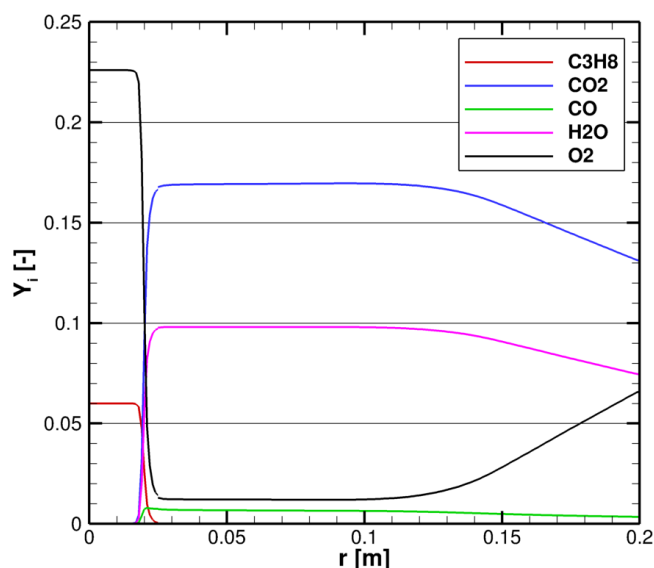


FIG. VI.6 – FRACTIONS MASSIQUES LE LONG DE LA PLAQUE IMPACTÉE PAR LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE PROPANE/AIR

typique des flammes à cœur froid. En région centrale, le flux thermique est nul car la présence des gaz frais est à même température que la plaque. En zone d'intense combustion (cf. Fig. VI.4), le flux thermique augmente brutalement et atteint 250 kW/m^2 à $r = 21 \text{ mm}$. Cette région de flux très important est peu étendue et le flux thermique échangé est largement réduit dans la zone des gaz brûlés. Le flux convectif moyen est de 31.7 kW/m^2 .

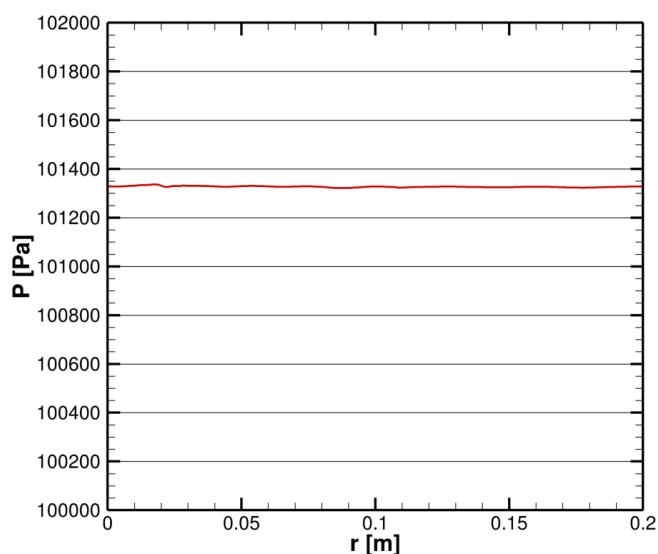


FIG. VI.7 – PRESSIONS LE LONG DE LA PLAQUE IMPACTÉE PAR LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE PROPANE/AIR

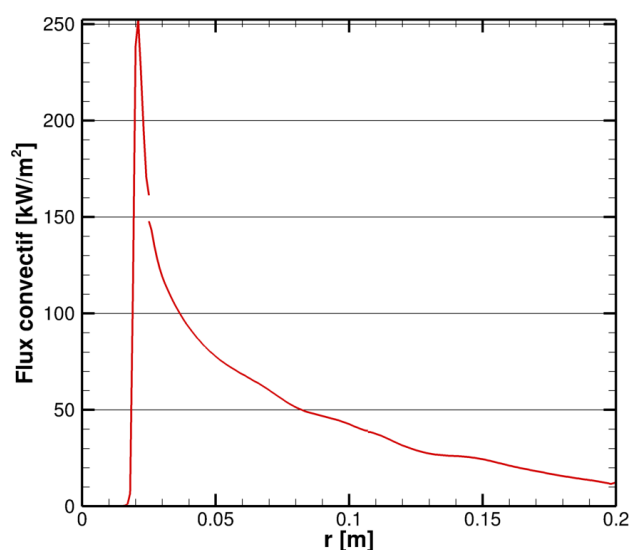


FIG. VI.8 – FLUX THERMIQUE CONVECTIF ENTRE UNE PLAQUE À TEMPÉRATURE FIXÉE $T_0 = 293 \text{ K}$ ET LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE PROPANE/AIR

L'étude des flux thermiques dans le domaine fluide se limite aux flux convectifs, puisqu'une flamme de prémélange propane/air échange peu par rayonnement dans l'infra-rouge. Une étude préliminaire réalisée dans le travail de thèse de B. Baqué [89] montre que les transferts radiatifs induits par la combustion représentent moins de 10% des transferts thermiques dans une configuration similaire.

Une flamme de combustion diphasique, avec le kérosène comme carburant par exemple, émet plus de suies et échange beaucoup plus par transferts radiatifs. L'étude de ce type de flamme nécessite un couplage supplémentaire avec un solveur radiatif.

2 Méthodologie de couplage fluide/structure

Cette section présente de manière globale les méthodologies de couplage entre le solveur MoDeTheC et CEDRE. Les temps caractéristiques thermiques des milieux fluide et solide sont très différents. Le régime transitoire s'établit beaucoup plus rapidement dans le fluide que dans le solide, et la mise en place d'un couplage entre ces 2 milieux doit pouvoir tirer parti de cette spécificité. Les temps de calcul importants ainsi que l'approche RANS pour la résolution de l'écoulement fluide empêchent d'adopter une méthode de couplage transitoire-transitoire où les 2 domaines sont résolus en temps en décrivant la continuité des flux et des variables aux interfaces communes.

Une approche alternative consiste à coupler les 2 milieux à des pas de temps Δt^e plus importants, caractéristiques du milieu solide. La réponse du milieu fluide aux variations des conditions aux interfaces étant beaucoup plus rapide que dans le matériau, l'écoulement peut être représenté par une suite d'états stationnaires. Cette stratégie de couplage dite quasi-stationnaire réduit considérablement le coût de calcul par rapport à une démarche transitoire-transitoire.

La figure VI.9 schématise un algorithme de couplage quasi-stationnaire entre CEDRE et MoDeTheC suivant les étapes suivantes :

1. Résolution instationnaire MoDeTheC par pas de temps standard Δt jusqu'à rencontrer un pas de temps de couplage $\Delta t^e = N\Delta t$, où $N \geq 1$
2. Échange des conditions aux interfaces de MoDeTheC vers CEDRE
3. Résolution stationnaire CEDRE jusqu'à convergence de l'écoulement
4. Échange des conditions aux interfaces de CEDRE vers MoDeTheC
5. Si le couplage est fort, on recommence le cycle jusqu'à converger vers un équilibre des flux et des variables aux interfaces

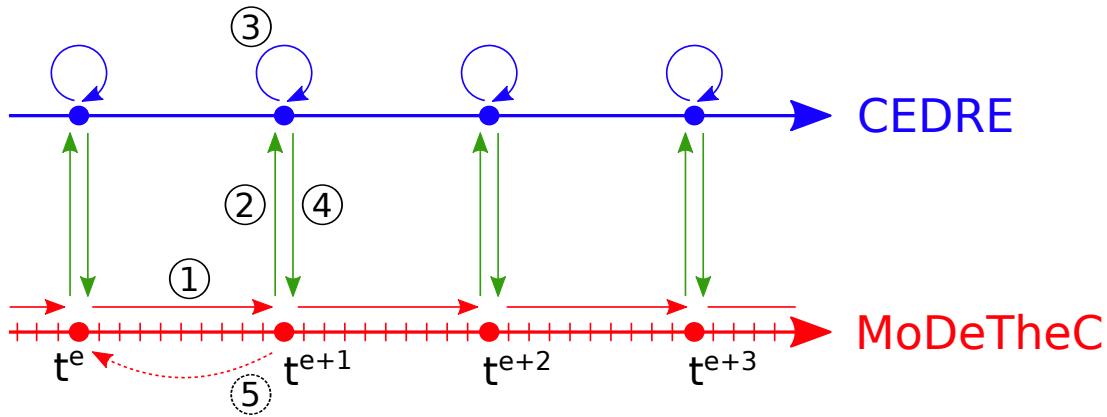


FIG. VI.9 – ALGORITHME DE COUPLAGE FLUIDE/STRUCTURE QUASI-INSTATIONNAIRE

L'étape 5 de la figure VI.9 correspond à une recherche de point fixe à un état donné du système par itérations successives. Pour l'application au couplage flamme/composite, un couplage faible sans rétroaction du flux impacté sur la paroi a été privilégié. L'équilibre des températures aux interfaces est déjà assuré par le schéma quasi-stationnaire, puisque celles-ci sont imposées dans le solveur fluide à un instant figé dans le temps. La stationnarité des températures de paroi entre 2 itérations de couplage implique aussi la continuité des flux thermiques. Par conséquent, un critère global basé sur les températures d'interface dans le solveur matériau permet de tester la convergence du système. Ce critère est défini pour l'ensemble des faces f de l'interface tel que :

$$\frac{\|T_f^{e+1} - T_f^e\|}{\|T_f^e\|} < \varepsilon_e \quad (\text{VI.7})$$

avec ε_e le critère de convergence de couplage fluide/structure. Dans la méthode de couplage faible adoptée pour cette étude, le pas de temps de couplage est fixé et la convergence des flux à l'interface de l'équation VI.7 est vérifiée a posteriori.

La figure VI.10 représente les échanges de conditions aux limites entre CEDRE et MoDeTheC. Ce schéma montre qu'il y a une correspondance entre les conditions de Dirichlet (températures et pressions) et de Neumann (flux thermiques et massiques) aux interfaces. Cette relation *flux-effort* est très intéressante dans le cas d'une causalité forte des flux

imposés par un domaine sur la réponse du second. En effet, le flux thermique calculé dans CEDRE pilote la dégradation dans MoDeTheC et devient une condition imposée de la résolution du matériau. De manière similaire, l'éjection gazeuse en paroi issue de la dégradation régit en partie l'écoulement dans la zone de combustion. On peut remarquer que la réponse en pression de la partie fluide peut être négligée, d'après les variations de pression minimales induites par la combustion dans le cas découplé (cf. Fig. VI.7).

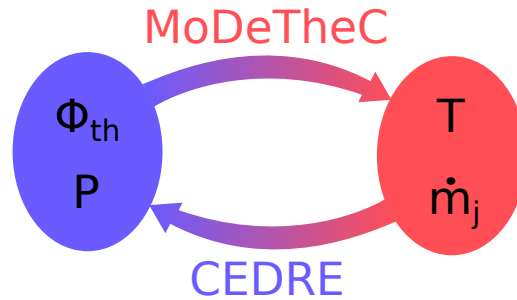


FIG. VI.10 – SYSTÈME D'ÉCHANGES DE DONNÉES AUX CONDITIONS AUX LIMITES ENTRE CEDRE ET MODeTheC

L'implémentation du couplage entre CEDRE et MoDeTheC a été réalisée au moyen d'échanges de fichiers de conditions aux limites hétérogènes. MoDeTheC joue le rôle de solveur maître vis-à-vis de CEDRE et demande l'exécution de ce dernier depuis son dernier état convergé avec les nouvelles conditions aux limites à chaque pas de temps Δt^e . Les jeux de fichiers d'échanges correspondent à des valeurs en nuages de points situées aux faces de chaque solveur. Les maillages des deux domaines ne sont pas forcément coïncidents aux interfaces, ce qui implique qu'une interpolation linéaire entre les maillages soit nécessaire à chaque lecture d'un de ces fichiers d'échange.

3 Étude de la dégradation du T700M21 en couplage aérothermique sans échanges gazeux

Dans un premier temps, l'étude des interactions flamme/paroi est réduite à une simulation de dégradation découplée de toute variation de conditions aux limites suivant les résultats de simulation de l'écoulement définis en section 1.2. Un couplage aérothermique simple (variations de flux en paroi uniquement) est aussi mis en place, afin de dissocier les effets de la condition d'équilibre thermique des effets d'interactions des gaz à la paroi.

Pour l'ensemble de ces simulations, les transferts radiatifs entre les parois composites et le milieu environnant sont considérés avec une température d'environnement constante $T_\infty = 293K$. Cette hypothèse est valable sur la paroi impactée car la zone de gaz chauds issus de la combustion est optiquement mince vis-à-vis des transferts radiatifs dans l'infra-rouge. Les transferts par convection naturelle en face arrière du matériau sont pris en compte à l'aide d'un coefficient d'échange convectif constant $h = 5W/m^2/K$. Suivant les faibles fractions massiques d' O_2 en paroi impactée (cf. Fig. VI.6), l'oxydation du matériau est négligée sur l'ensemble du domaine.

La discrétisation spatiale du domaine composite est réalisée suivant un maillage cartésien de 80 cellules suivant \vec{r} et 32 cellules suivant \vec{z} . La durée de dégradation simulée dans MoDeTheC est de 180 secondes, avec un pas de temps standard $\Delta t = 2 \times 10^{-3}s$. Concernant le couplage aérothermique, un calcul préliminaire a permis d'évaluer le pas de temps de couplage permettant de respecter la tolérance relative $\varepsilon_e = 10^{-3}$ telle que définie dans l'équation VI.7. Le pas de temps permettant de satisfaire cette condition suivant l'algorithme de couplage quasi-instationnaire faible est $\Delta t^e = 3s$, ce qui représente 60 itérations nécessitant la convergence de l'écoulement réactif. Le temps de simulation total nécessaire est d'environ 13 heures.

3.1 Dégradation du T700M21 avec flamme impactante découplée

La figure VI.11 montre les champs de température et de pression ainsi que les vecteurs vitesse de transport de la phase gazeuse du domaine composite à différents instants de la dégradation dans le cas d'un flux constant imposé en face avant (cf. Fig. VI.8). La concentration de flux thermique autour de $r = 21mm$ provoque une importante montée en température dans les premiers instants, suivie d'une dégradation par pyrolyse et d'une augmentation de pression dans cette zone. Après 30 secondes de dégradation, la pression interne du matériau atteint 7.6bars et les vitesses d'éjection maximales sont de 1.05cm/s. Les transferts de chaleur au sein du composite font que la dégradation se propage de la zone de combustion intense vers le cœur froid et la périphérie, comme le montre les champs de pression interne à partir

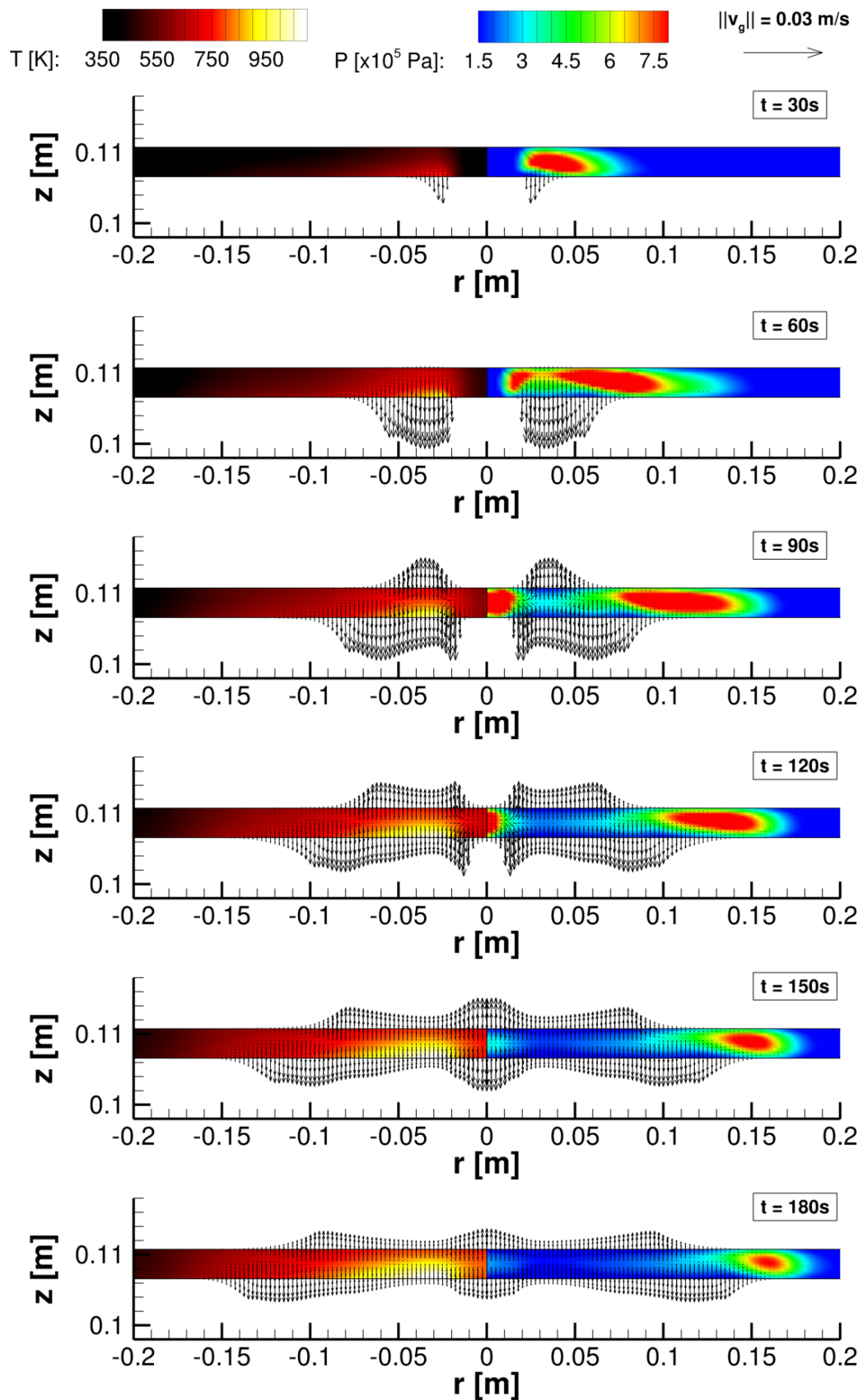


FIG. VI.11 – CHAMPS DE TEMPÉRATURE, DE PRESSION, ET VITESSES DE LA PHASE GAZEUSE À DIFFÉRENTS INSTANTS DE LA DÉGRADATION D'UNE PLAQUE DE T700M21 DÉCOUPLÉE SANS ÉCHANGES GAZEUX (GROSSISSEMENT $\times 4$ DANS LA DIRECTION \vec{z})

de $t = 60s$. Dès 90 secondes de dégradation, l'avancement de la pyrolyse est suffisamment important sur l'épaisseur du matériau pour que le dégazage puisse avoir lieu en face arrière. La température maximale atteinte lors de cette simulation est de $1160K$ en face avant et de $798K$ en face arrière. Les pics de pression et les vitesses d'éjection gazeuse du matériau diminuent dans les derniers instants de la dégradation car une grande partie de la matrice vierge en zone centrale a été consommée.

3.2 Effets du couplage aérothermique simple sur la dégradation du T700M21

Les figures VI.12a et VI.12b montrent les flux thermiques et les coefficients d'échange convectifs dans la configuration de couplage en température à différents instants. À $t = 30s$, le couplage aérothermique a pour effet de provoquer une diminution du pic de flux thermique au niveau du front de combustion au contact de la plaque, suite à la montée en température dans cette zone. Dans les instants suivants, le pic de flux convectif devient plus intense et atteint une valeur proche de sa valeur initiale ($250kW/m^2$), montrant une intensification de la turbulence dans cette zone. Dans la région du cœur froid, les transferts de chaleur dans le matériau font que les gaz de prémélange sont plus froids que l'interface, et donc que le flux de chaleur dans cette zone devient négatif. Les profils de coefficients d'échange convectifs tendent rapidement vers des valeurs stables comprises entre $100W/m^2/K$ et $200W/m^2/K$ dans les régions périphériques. Seule la zone d'intense combustion présente des valeurs de h supérieures, dues aux vitesses d'écoulement moyen importantes en proche paroi.

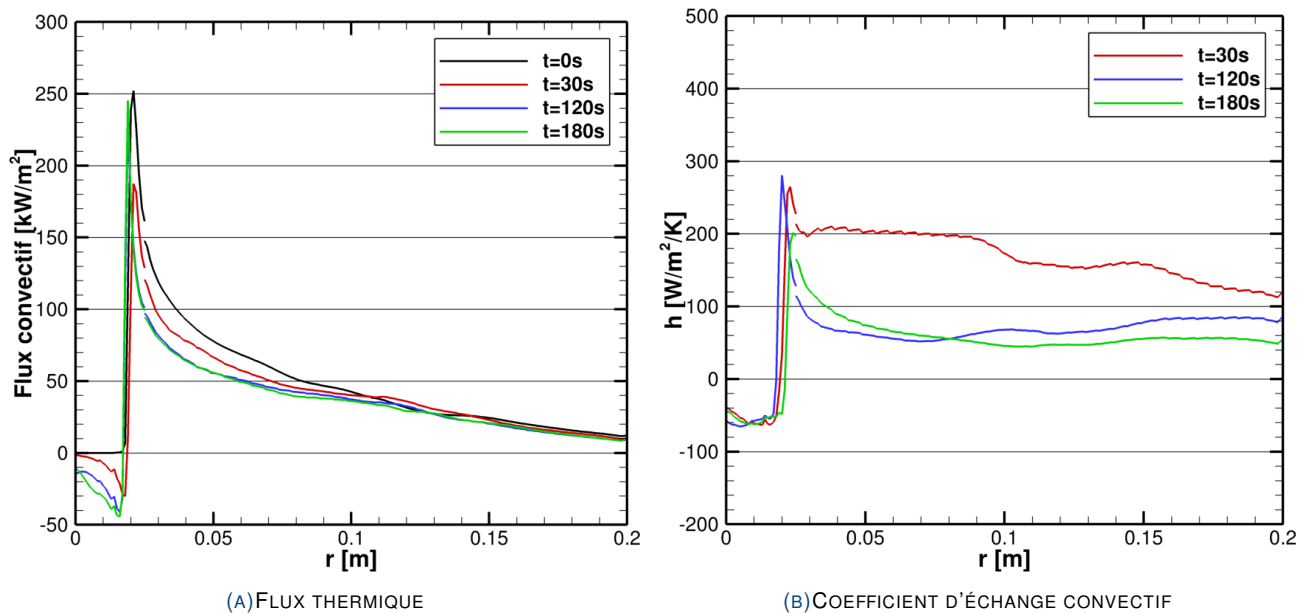


FIG. VI.12 – TRANSFERTS CONVectifs ENTRE LA PLAQUE DE T700M21 ET LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE EN COUPLAGE AÉROTHERMIQUE PUR À DIFFÉRENTS INSTANTS

Les figures VI.13a et VI.13b montrent les évolutions de température à différents instants dans les cas découplé et couplé en température, en face avant et arrière du matériau. On observe une baisse conséquente de la température en face avant dans la zone de combustion intense, mais aussi au niveau du cœur froid, montrant de manière dérivée la diminution du flux moyen impactant la paroi. Cette baisse de température dans le cas d'un couplage aérothermique simple est aussi observable en face arrière mais dans des niveaux de température moindres, à cause de l'effet des transferts de chaleur suivant l'épaisseur du matériau et des échanges de surface radiatifs et de convection naturelle. À $t = 180s$, cette diminution atteint au maximum $127K$ en face avant et $36K$ en face arrière.

Cette baisse de température entraîne d'importantes modifications sur la dégradation du matériau par pyrolyse, comme le montrent les figures VI.14a et VI.14b, qui représentent les profils d'avancement de la pyrolyse à différents instants dans le cas découplé et couplé en température, en face avant et arrière du matériau. En effet, les lois d'Arrhenius décrivant la cinétique de la pyrolyse montrent une activation de cette réaction à partir d'environ $600K$. Ce seuil est atteint sur une plus faible portion du domaine, et en conséquence l'avancement de la pyrolyse est réduit. À $t = 30s$, les valeurs d' α_p maximales sont trois fois moins importantes en face avant dans le cas couplé que dans le cas découplé. Ce retard diminue au cours des instants suivants car les températures en face avant atteignent rapidement des valeurs supérieures à $600K$. En face arrière, les écarts de température sont moindres et par conséquent ceux de l'avancement de la pyrolyse aussi.

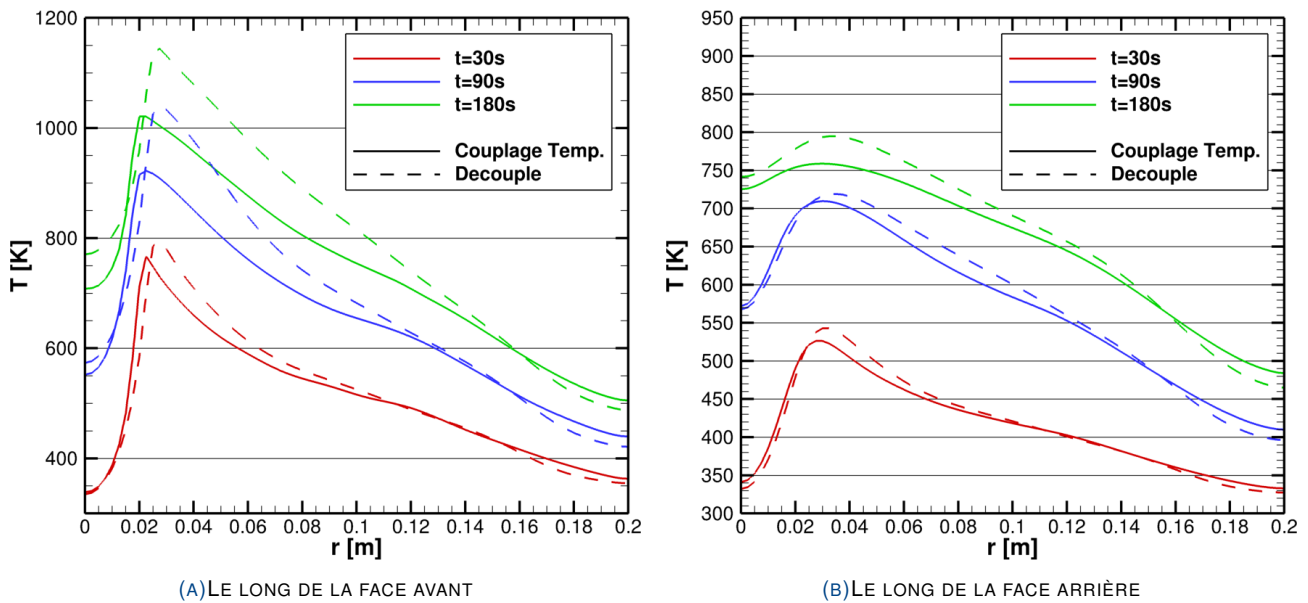


FIG. VI.13 – ÉVOLUTIONS DE LA TEMPÉRATURE À DIFFÉRENTS INSTANTS DANS LE CAS D'UNE SIMULATION FLAMME/COMPOSITE DÉCOUPLÉ ET COUPLÉ EN TEMPÉRATURE

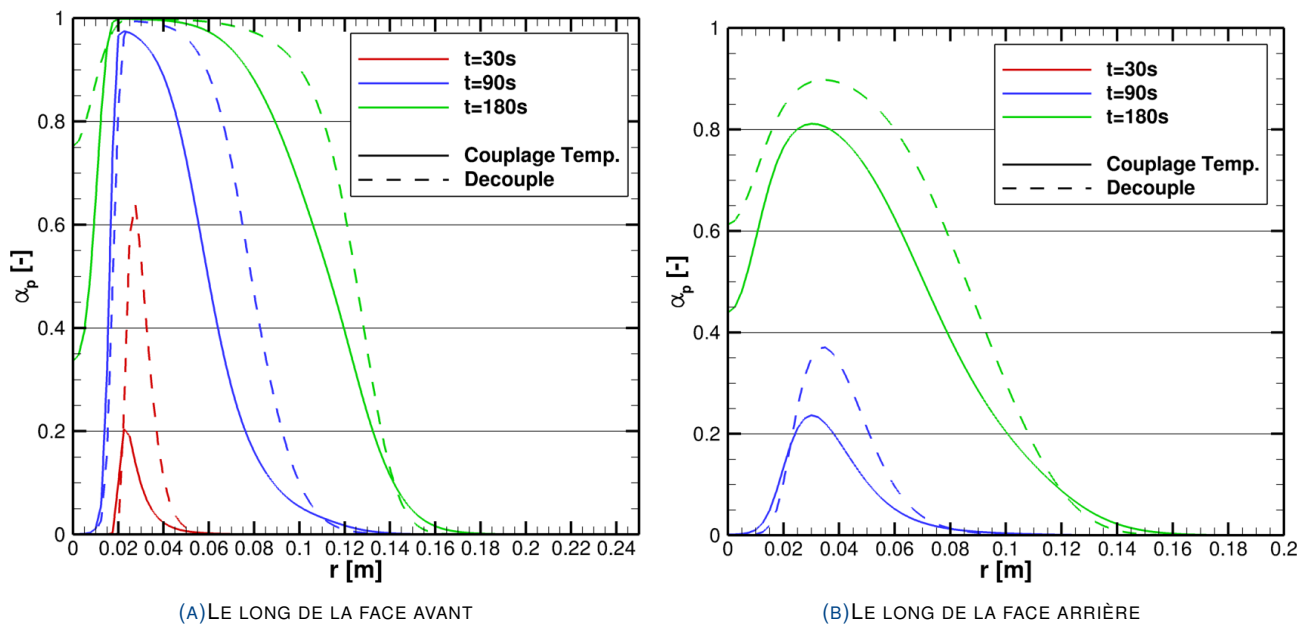


FIG. VI.14 – ÉVOLUTIONS DE L'AVANCEMENT DE LA PYROLYSE À DIFFÉRENTS INSTANTS DANS LE CAS D'UNE SIMULATION FLAMME/COMPOSITE DÉCOUPLÉ ET COUPLÉ EN TEMPÉRATURE

Ces différences montrent qu'il y a un effet notable du flux de chaleur pariétal sur la dégradation. Supposer un flux de chaleur convectif constant n'est alors pas représentatif de l'agression thermique réelle d'impact de flamme et par conséquent de la dégradation du matériau qui s'en suit.

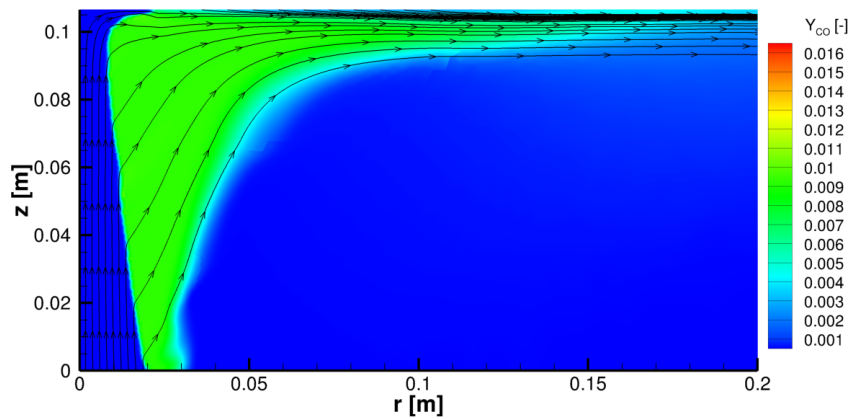
4 Étude de la dégradation du T700M21 en couplage aérothermique avec échanges gazeux

Le couplage flux-température en paroi du matériau composite montre une modification importante de la dégradation du matériau, mais n'est qu'en partie représentatif des transferts de chaleur et de masse aux interfaces (cf. Fig. VI.10).

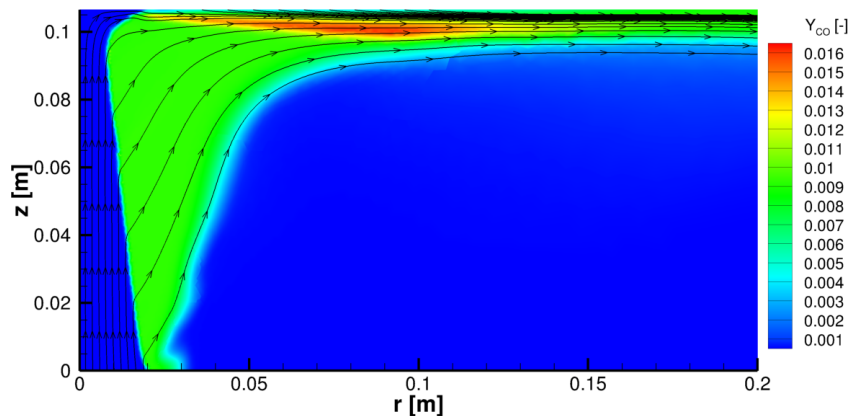
L'éjection des gaz issus de la dégradation peut entraîner une modification de l'écoulement fluide réactif, et par conséquent modifier le flux thermique reçu par la paroi. Cependant, un des paramètres importants de l'échange des flux massiques est la composition des gaz éjectés en paroi. Dans le cadre de cette étude, il n'a pas été choisi de considérer le mélange gazeux identifié par spectrométrie de masse (cf. section 4 du chapitre IV - [Caractérisations des propriétés thermo-chimiques du T700M21](#)). Le nombre d'espèces identifiées est bien plus important que celui pris en compte pour l'identification des paramètres physiques du mélange gazeux. Cette restriction aux espèces majoritaires est satisfaisante pour l'estimation des propriétés du mélange, mais rien n'indique que cette hypothèse soit justifiée lors de la combustion de celui-ci.

L'approche retenue pour cette étude est de mettre en évidence les modifications de l'écoulement et de la dégradation du matériau avec une évacuation des gaz de décomposition. Deux types d'écoulement en paroi ont été considérés : le premier est un gaz inerte (N_2) et le second un gaz combustible (C_3H_8). L'intérêt de considérer ces deux types d'écoulement en paroi est de mettre en avant l'importance de l'identification du mélange gazeux émis. Hormis l'échange de débits massiques gazeux à l'interface flamme/composite, la configuration numérique est identique au cas d'un couplage aérothermique simple. De plus, les conditions de pression aux limites du domaine composite sont toujours considérées comme uniformes et égales à la pression atmosphérique.

Les figures VI.15a et VI.15b montrent les champs de fractions massiques de CO dans la zone de combustion à $t = 180s$ dans le cas d'un débit de gaz inerte et oxydant. Différentes lignes de courant de l'écoulement dans le domaine fluide sont aussi tracées, provenant d'une part de l'injection du prémélange propane/air du brûleur et d'autre part de la paroi débitante. Ces lignes de courant montrent que les gaz éjectés en paroi sont facilement entraînés par l'écoulement du brûleur du fait de l'importante différence des vitesses radiales (liées à la flamme impactante) et normales à l'interface (liées à la paroi débitante). Les champs de fraction massique de l'intermédiaire réactionnel CO permettent de mettre en avant les zones de développement de la combustion. Dans le cas d'une paroi débitante de N_2 , la zone de combustion est peu modifiée par rapport à un impact sans éjection de gaz, et s'étend sur l'enveloppe de flamme à cœur froid (cf. Fig. VI.4). Le cas avec débit de gaz oxydant a pour effet d'intensifier la combustion en proche paroi. Le mélange avec l'oxydant O_2 doit être suffisant pour que cette combustion ait lieu. De plus, l'enveloppe de combustion s'étend sur une plus large zone jusqu'à dépasser la limite de la plaque composite, ce qui aura un impact sur la dégradation du matériau en zone éloignée de l'axe.



(A) AVEC DÉBIT DE GAZ INERTE (N_2)



(B) AVEC DÉBIT DE GAZ OXYDANT (C_3H_8)

FIG. VI.15 – CHAMPS DE FRACTIONS MASSIQUES DE L'INTERMÉDIAIRE RÉACTIONNEL CO DANS LA ZONE DE COMBUSTION EN COUPLAGE AÉROTHERMIQUE AVEC PAROI DÉBITANTE À $t = 180s$

Les figures VI.16a et VI.16b montrent les flux convectifs nets à différents instants le long de l'interface flamme/composite dans les deux configurations de gaz éjectés (N_2 et C_3H_8). Comparativement aux valeurs de flux avec paroi isotherme ($t = 0s$) et avec couplage aérothermique simple, les pics de flux thermiques sont moins importants et varient entre $100kW/m^2$ et $140kW/m^2$. Cette baisse est attribuée à l'effet du dégazage en face avant, significatif dès les premiers instants de la dégradation dans cette zone. Lorsque le débit en paroi s'étend sur une plus large zone de la plaque, les flux thermiques diminuent dans les régions périphériques comme le montrent les valeurs dans les deux configurations à $t = 120s$ et $t = 180s$ avec des valeurs comprises entre $10kW/m^2$ et $35kW/m^2$ pour $r > 5cm$. Les flux thermiques sont aussi moins intenses dans la zone du cœur froid car le dégazage est présent dans cette région. En conséquence, il y a moins d'échanges thermiques avec l'écoulement de gaz frais et la paroi est moins refroidie. Cela montre un effet double du couplage des transferts thermiques et massiques en paroi, qui peut entraîner une augmentation de la température de surface dans les zones de gaz froids et une diminution dans les zones de gaz chauds.

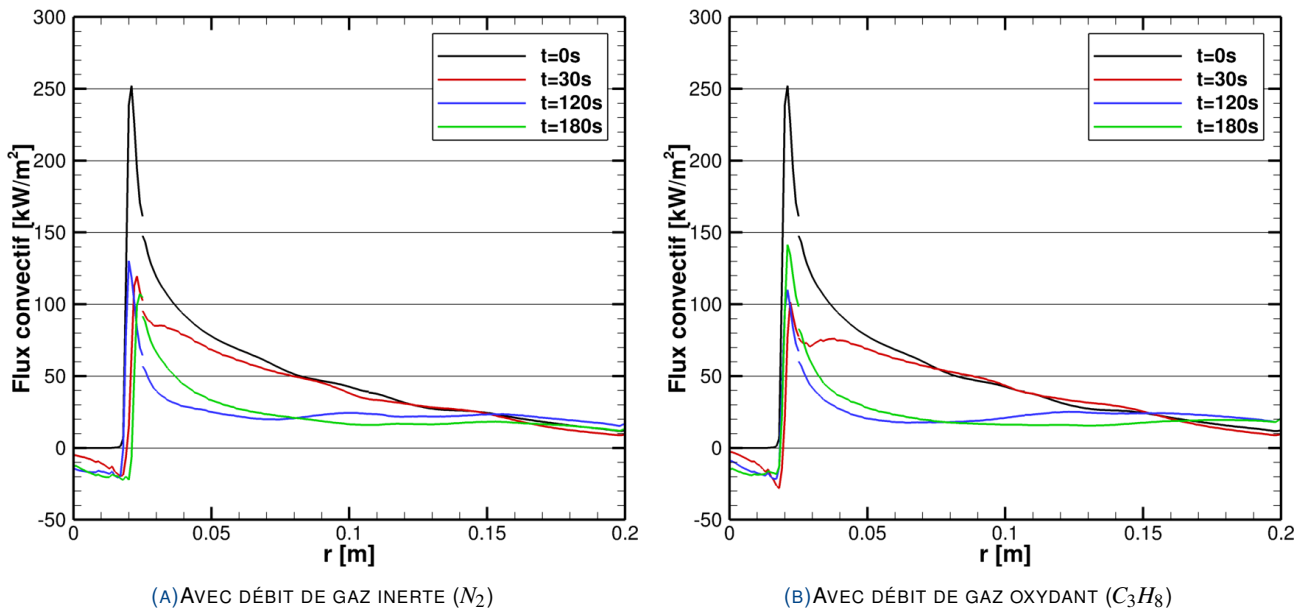


FIG. VI.16 – FLUX CONVectifs ENTRE LA PLAQUE DE T700M21 ET LA FLAMME DE PRÉMÉLANGE EN COUPLAGE AÉROTHERMIQUE AVEC PAROI DÉBITANTE À DIFFÉRENTS INSTANTS

La réponse en température aux réductions des flux thermiques échangés dans le cas d'une paroi débitante est détaillée dans les figures VI.17a et VI.17b qui montrent l'évolution de ces valeurs en face avant et en face arrière. La température est sensiblement équivalente pour l'ensemble des cas considérés dans les premiers instants ($t = 30s$), sauf dans les régions proches du cœur froid où il y a une diminution des échanges thermiques. Les températures évaluées aux instants suivants sont globalement moins élevées que pour le couplage aérothermique simple, suite aux baisses de flux thermiques des cas avec paroi débitante, avec une réduction de ces valeurs pouvant atteindre $217K$ à $t = 180s$. On peut cependant constater une augmentation des températures dans les zones externes de la plaque composite dans la configuration de paroi débitante oxydante, suite à l'extension de l'enveloppe de combustion.

Les figures VI.18a et VI.18b montrent les avancements de la pyrolyse α_p à différents instants dans les cas de paroi débitante inerte et oxydante, comparés aux valeurs de couplage aérothermique simple. L'augmentation des températures en face avant provoque une intensification de la pyrolyse, et l'avancement passe de $\alpha_p = 0.20$ dans le cas non-débitant à $\alpha_p > 0.31$ à $t = 30s$. Puis, on constate une baisse significative de la dégradation dans les instants suivants, notamment en face avant où la pyrolyse n'est que partielle en fin de simulation alors que le cas de couplage aérothermique simple montre une région où α_p est supérieur à 0.95 étendue sur un disque large de $5.3cm$.

Ces résultats montrent qu'il existe d'importantes variations de la réponse du matériau lorsque l'interaction du débit de gaz éjecté en face avant avec l'écoulement fluide réactif est prise en compte. Si le fait de considérer un calcul découplé total n'était pas représentatif pour décrire le comportement du matériau composite, le fait de négliger l'interaction du dégazage en paroi l'est tout autant. Cependant, les deux configurations d'éjection de gaz, inerte ou oxydant, n'ont pas permis de montrer des effets radicalement différents sur la dégradation du matériau.

La figure VI.19 montre les résultats en champs de pression, de température et en vitesse de transport de la phase gazeuse à différents instants dans le cas d'un couplage avec paroi débitante de mélange oxydant, suivant des échelles identiques au cas découplé de la figure VI.11. Ce cas est exposé car il est représentatif des modifications de la dégradation du matériau en couplage flamme/composite. La température vue par le matériau est plus faible dans cet exemple, avec une valeur maximale de $824K$ à $t = 180s$ contre $1200K$ dans le cas découplé. Les vitesses d'éjection gazeuses sont

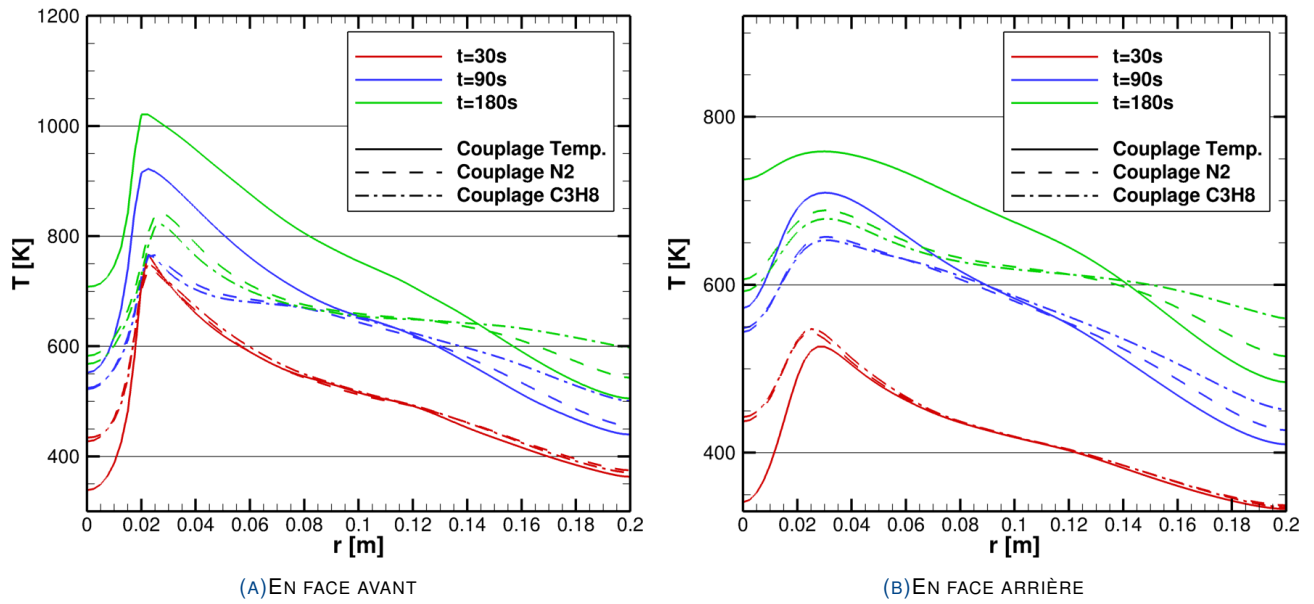


FIG. VI.17 – ÉVOLUTIONS DE LA TEMPÉRATURE À DIFFÉRENTS INSTANTS DANS LE CAS D'UNE SIMULATION FLAMME/COMPOSITE COUPLÉ AVEC PAROI DÉBITANTE

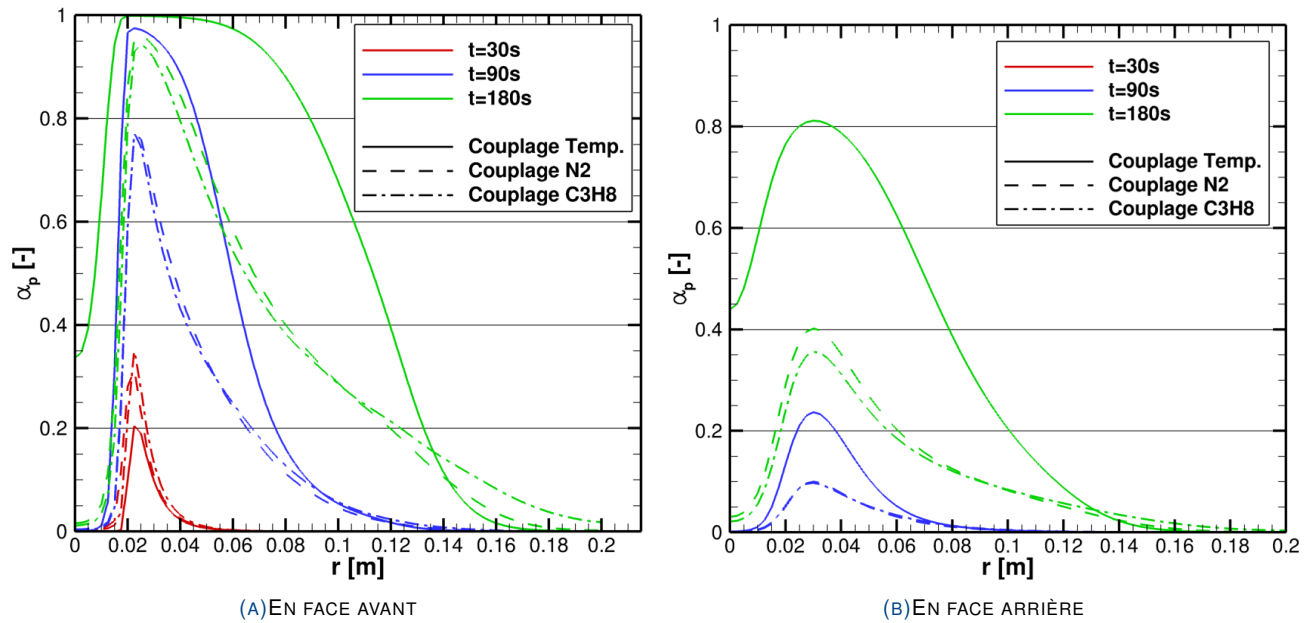


FIG. VI.18 – ÉVOLUTIONS DE L'AVANCEMENT DE LA PYROLYSE À DIFFÉRENTS INSTANTS DANS LE CAS D'UNE SIMULATION FLAMME/COMPOSITE COUPLÉ AVEC PAROI DÉBITANTE

diminuées en face avant comme en face arrière, et ces valeurs ne sont pas significatives dans la zone de cœur froid à la fin de la dégradation. En comparaison, le cas découplé avait montré des vitesses d'éjection gazeuses importantes au centre de la plaque seulement à partir de $t = 120s$. Les champs de pression montrent une intensité et un comportement sensiblement identiques au cas découplé, avec une zone de forte pression au niveau de la zone de combustion intense, puis une séparation vers le centre de la plaque et les régions périphériques. Comme détaillé dans la section 3 du chapitre V - Étude de la dégradation du composite T700M21, la pression interne du matériau est liée à l'ensemble des phénomènes thermo-chimiques et pas seulement à l'intensité du flux thermique incident.

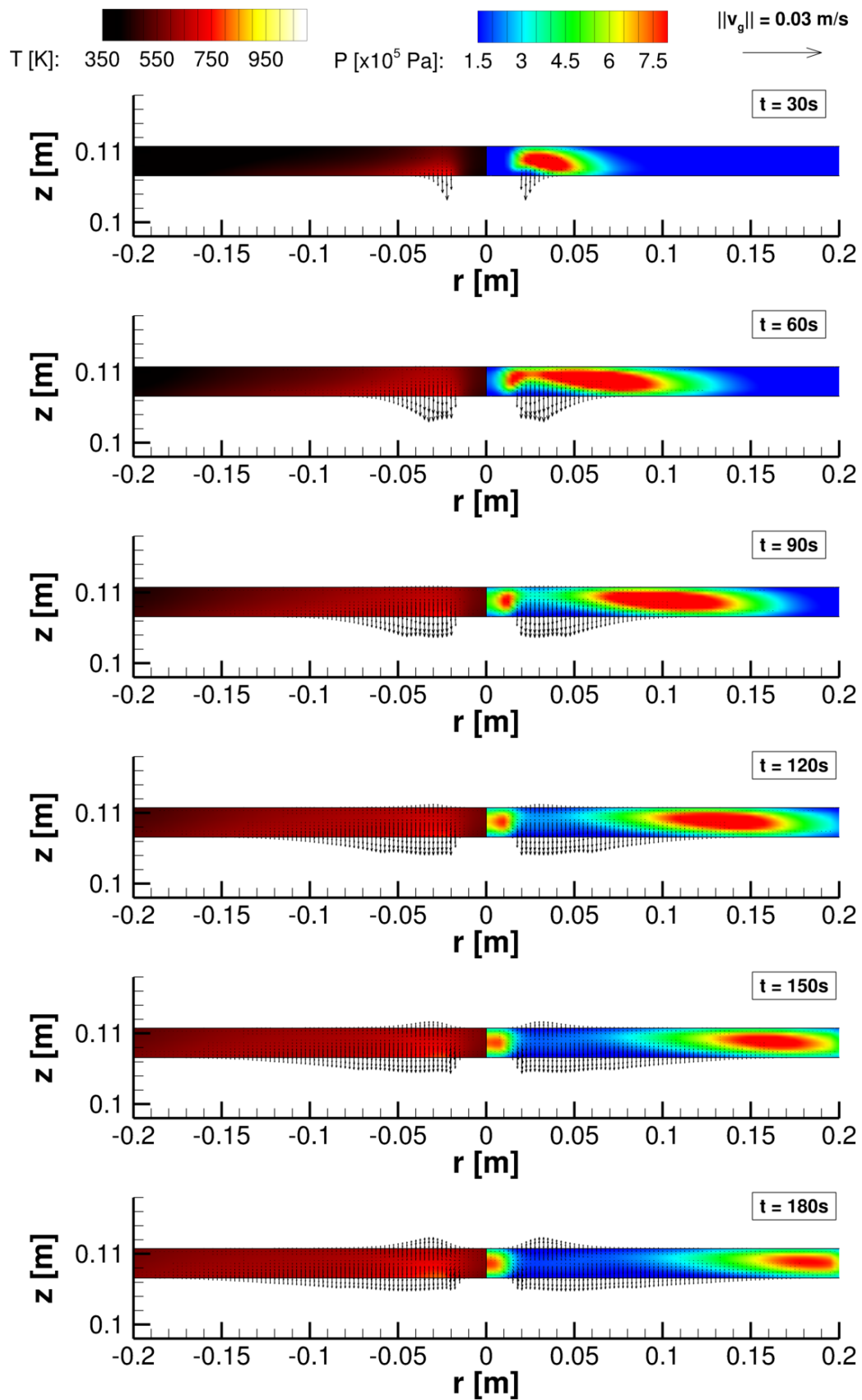


FIG. VI.19 – CHAMPS DE TEMPÉRATURE, DE PRESSION, ET VITESSES DE LA PHASE GAZEUSE À DIFFÉRENTS INSTANTS DE LA DÉGRADATION D'UNE PLAQUE DE T700M21 EN COUPLAGE AÉROTHERMIQUE AVEC ÉJECTION DE GAZ OXYDANT (GROSSISSEMENT $\times 4$ DANS LA DIRECTION \vec{z})

Bilan

L'étude numérique de la dégradation thermique du T700M21 soumis à une flamme impactante a permis montrer les interactions des conditions d'interface fluide/solide sur la résolution. La mise en place d'un algorithme de couplage faible quasi-stationnaire s'est montrée adaptée à la problématique. Néanmoins, d'autres cas d'application pourraient justifier l'utilisation d'un couplage fort entre CEDRE et MoDeTheC, tout en sachant que le surcoût de calcul serait important. Les couplages flux-température à l'interface permettent d'empêcher une sur-évaluation importante de la dégradation du matériau grâce à la prise en compte de la variation du flux de chaleur auquel est soumis le matériau. Cependant, la prise en compte du couplage des échanges gazeux en paroi ont eux aussi une forte influence sur la dégradation du matériau, conditionnée principalement dans ce cas d'étude par l'intensité du débit et dans une moindre mesure par sa composition.

Il serait intéressant d'étudier des configurations de flamme de prémélange différentes, car une modification du flux échangé avec la paroi entraînerait un débit de gaz différent, et par conséquent pourrait modifier la topologie de la flamme (d'une flamme à cœur froid vers une flamme à cône fermé par exemple). Il a aussi été vu dans le chapitre précédent que du transport de résine liquide apparaissait lors la dégradation thermique du T700M21, mais aussi que l'état de surface du matériau pouvait être modifié. Ces phénomènes peuvent jouer un rôle important sur l'éjection de combustibles en paroi (que l'on a supposée continue et liée uniquement au transport gazeux) et sur le flux thermique échangé avec la paroi (modifications de la géométrie et de la rugosité de surface). Dans une perspective à plus long terme, cette étude numérique exploratoire nécessiterait une campagne de mesures expérimentales pour venir appuyer ces éléments d'analyse.

Conclusions et perspectives

L'objectif initial de ce travail de thèse était de modéliser la dégradation thermique des matériaux composites soumis au feu, dans le contexte industriel de conception et de certification des structures aéronautiques. Une première étape d'analyse bibliographique a permis de montrer que de nombreux efforts avaient été réalisés dans le domaine depuis plusieurs décennies, avec un regain d'intérêt dans les années précédant cette étude suite à leur utilisation croissante dans l'industrie. Les auteurs qui ont cherché à modéliser la dégradation des composites à matrice organique soumis à d'importants flux thermiques ont mis en avant de nombreux phénomènes physiques couplés. Cependant, les aspects multi-dimensionnels de ces phénomènes ne sont que rarement pris en compte, ce qui limite leur validité dans des conditions expérimentales réelles. L'application de ces modèles à des géométries réalistes ne peut être représentative du comportement du matériau. Enfin, la description cohérente des transferts de chaleur et de masse ne peut être réalisée qu'en prenant en compte l'évolution des propriétés du matériau suivant la température et l'état de dégradation grâce à des lois d'homogénéisation adaptées aux transferts multi-dimensionnels.

Bilan de l'étude

Une première étape de ce travail de thèse a permis de construire un modèle de dégradation thermo-chimique qui soit multi-constituants et multi-réactionnels. Le but de cette démarche était de pouvoir modéliser des décompositions complexes d'un matériau composite avec plusieurs niveaux de description du mécanisme de dégradation. De plus, la formulation multi-constituants du modèle permet d'intégrer des lois d'homogénéisation des propriétés modulables suivant les besoins de description du matériau. La formulation des équations constitutives est reprise depuis les équations de conservation à l'échelle des constituants pris séparément, puis étendue au milieu homogénéisé par des opérateurs de prise moyenne volumique. Cette étape est peu mise en avant dans la littérature mais s'avère nécessaire afin de fixer la forme de certains termes comme le transport de la phase gazeuse ou les termes sources liés aux réactions chimiques. L'ajout de termes supplémentaires comme la diffusion massique ou le travail de la pression interne est tout-à-fait possible suivant cette démarche.

Le développement d'un solveur numérique était nécessaire dans cette démarche de thèse. Les outils numériques référencés au début de cette thèse, comme le solveur 1D GPyro développé par Lautenberger [46], ont été jugés adaptés pour intégrer le modèle thermo-chimique de dégradation. Cependant, l'application de ce modèle à des éléments à géométrie complexe est envisagée dans les perspectives à long terme de ces travaux de recherche, et le choix d'une résolution en volumes finis sur maillages non-structurés a été proposée. En fonction du temps imparti et des cas d'applications envisagés, nous nous sommes limités à des domaines 2D (plans ou axisymétriques) tout en conservant les méthodes numériques extensibles vers des applications 3D. Plusieurs méthodes de discrétisations numériques et spatiales ont été évaluées car ce problème numérique est fortement non-linéaire et sa résolution par les méthodes les plus classiques dégrade l'efficacité numérique. La formulation des réactions chimiques de pyrolyse et d'oxydation suivant les taux d'avancement des réactions α_k permet une simplification du système numérique, et donc un allègement du temps de résolution et des sources d'erreurs numériques. De plus, la méthode d'*operator-splitting* du système *advection-diffusion-réaction* a permis de mettre en œuvre des méthodes numériques efficaces pour chaque sous-système (schéma *upwind* intégré par un θ -schéma linéarisé en sous pas de temps suivant un critère CFL pour l'opérateur *advection* et un schéma aux flux centrés intégré par un θ -schéma classique pour les opérateurs *diffusion-réaction*). Cependant, il existe toujours des sources de divergence du système numérique à cause des erreurs de *splitting* introduites et des investigations supplémentaires pourraient être menées en ce sens.

Dans l'optique d'appliquer le modèle de dégradation thermo-chimique sur un matériau représentatif des composites aéronautiques, il a été décidé de caractériser les propriétés du T700M21 suivant des lois d'homogénéisation adaptées. Une première étude de la dégradation de ce matériau par analyse thermo-gravimétrique a mis en avant un mécanisme réactionnel apparent contenant une pyrolyse puis une oxydation du résidu carbonisé de la résine M21, ainsi qu'une oxydation des fibres de carbones T700. La pyrolyse de la résine vierge a montré un comportement différent dans le cas où l'échantillon est placé dans un environnement inerte ou oxydant, attribué à une pré-oxydation de la résine bloquant l'apparition de la pyrolyse. La formulation multi-constituants du matériau a permis de proposer des lois d'homogénéisation adaptées aux stratifiés à fibres unidirectionnelles, de l'état vierge jusqu'à l'état fibres nues. La perméabilité orthotrope du matériau a été évaluée dans les états fortement dégradés (c'est-à-dire fibres nues) grâce à la corrélation de Berdichevski et Cai, puis extrapolé vers les états vierges grâce à la corrélation de Kozeny et Carman. Néanmoins, la caractérisation en état dégradé de la perméabilité du T700M21 montre une sous-évaluation de cette valeur par la corrélation, expliquée par les fissurations du milieu pré-dégradé qui ne sont pas prises en compte dans ce modèle d'écoulement en milieu poreux. Enfin, une loi d'homogénéisation de Mori-Tanaka a été utilisée dans une formulation multi-constituants afin de tenir compte d'un point de vue macroscopique des variations de conductivité thermique dans le sens longitudinal et hors-plan grâce à une description *penny-shaped* du *char* et de la phase gazeuse. Cette formulation permet de rendre compte de l'augmentation de conductivité longitudinale et de la diminution de conductivité transverse lors de la dégradation du matériau. Ces propriétés tensorielles ont été par la suite homogénéisées à l'échelle du stratifié en empilement quasi-isotrope, suivant les cas d'application 2D axisymétrique à intégrer dans le solveur numérique. L'ensemble de ces lois d'homogénéisation, couplé au modèle de dégradation thermo-chimique, doit permettre de représenter les transferts de chaleur et de masse dans le matériau, à condition que l'on puisse considérer le milieu comme continu.

L'ensemble des efforts de modélisation et de caractérisation mis en place a pour objectif d'étudier la dégradation thermique d'un échantillon de matériau composite dans des conditions d'environnement contrôlées et connues, mais aussi reproductibles expérimentalement. Cela est permis grâce au dispositif expérimental BLADE, avec l'emploi d'une cuve régulée en pression et en température, d'un flux laser gaussien d'intensité et de profil connu, des mesures non-intrusives de températures et des analyses post-essais. Une étape d'étude des différents phénomènes a permis de mettre en avant la décorrélation entre les zones de fortes pressions et les zones d'intenses productions gazeuses. De plus, cela a révélé une faible influence de l'oxydation du *char* sur les transferts de chaleur suivant l'épaisseur du matériau, même si la chaleur de réaction exothermique est importante. En conséquence, les mesures de température en face arrière dépendent des réactions de dégradation au sens des modifications des propriétés thermiques engendrées, mais peu au sens des termes sources énergétiques. La mise en place de mesures de température en face arrière s'avère moins significative que des mesures en face avant. Cependant, les limitations du dispositif expérimental (saturation de la caméra infra-rouge aux hautes températures, émissivité variable sur les faces dégradées, angle de prise de vue limité) n'ont pas permis d'ajouter à cette étude des mesures de champs de températures sur les faces impactées par le flux laser. La confrontation des mesures de température aux simulations montre une estimation satisfaisante de ces valeurs, au regard des hypothèses fortes émises. Une incertitude importante des propriétés du matériau caractérisé réside dans les valeurs de conductivité thermique à hautes températures. Des caractérisations supplémentaires avec des moyens d'essai applicables sur de plus larges gammes de température permettraient de lever ces incertitudes. Les endommagements subis par les échantillons dégradés sous flux laser limitent la validité du modèle thermo-chimique à partir de la seconde moitié des essais. Les transferts de chaleur et de masse dans un matériau endommagé ne peuvent être modélisés par un modèle continu sans hypothèses supplémentaires. Cependant, les coupes transverses du matériau après dégradation montrent une pénétration cohérente des réactions de dégradation, notamment grâce à l'iso-contour d'avancement de réaction $\alpha_p = 0.2$. Les contraintes temporelles et matérielles n'ont pas permis de réaliser des essais de dégradation laser supplémentaires avec des flux moins intenses susceptibles de dégrader le matériau sans l'endommager mécaniquement, mais cela constitue une tâche prioritaire afin de continuer le travail de validation et d'amélioration du modèle thermo-chimique.

Enfin, l'étude numérique du couplage d'une flamme de prémélange propane/air avec une plaque de matériau composite permet de montrer les interactions directes et indirectes liées aux échanges thermiques et massiques à l'interface. La topologie de flamme simulée dans la configuration du banc flamme développé à l'Onera DMAE, c'est-à-dire de flamme à cœur froid, permet d'avoir sur une même interface des flux nuls ou négatifs dans la zone centrale, des flux importants dans la zone de combustion intense et des flux modérés dans les régions périphériques. Il a été vu qu'il existait un couplage important entre la dégradation du matériau et d'une part les transferts thermiques et d'autre part les transferts massiques. Cependant, l'inflammabilité des gaz éjectés a montré une influence mineure sur la dégradation avec les espèces gazeuses considérées. Une caractérisation expérimentale des gaz de décomposition émis durant les transformations du matériau s'avère également nécessaire (même si très délicate à mettre en œuvre) afin de mettre en jeu les espèces réelles et leurs éventuelles interactions avec la flamme. Les outils de couplage mis en place peuvent permettre d'aller plus loin dans les études numériques en proposant d'autres configurations avec des topologies de flamme différentes ou une prise en compte des transferts radiatifs. De plus, d'autres phénomènes comme la modification de rugosité de surface dégradée ou l'effet de la résine fondue à l'interface méritent la mise en place d'expériences comparatives.

Perspectives

Chaque modèle, qu'il concerne des équations constitutives, des résolutions numériques, des conditions expérimentales ou encore des lois d'homogénéisation, est soumis à des hypothèses qui limitent sa zone de validité. Le problème de la dégradation thermique des composites soumis au feu est un problème par nature multi-physique, et dans la démarche scientifique de ce travail de thèse, plusieurs hypothèses ont dû être avancées afin de limiter la complexité du sujet. Néanmoins, l'élimination de certaines de ces hypothèses permettraient d'aller plus loin dans la modélisation des composites soumis au feu :

- Le passage vers une modélisation numérique 3D est une étape nécessaire pour prendre en compte des conditions aux limites plus réalistes, ainsi que des propriétés homogénéisées par pli et non sur tout le stratifié. Les vues en coupes transverses des échantillons dégradés sous flux laser ont certes montré que l'effet de l'orientation des plis était thermiquement négligeable dans une configuration quasi-isotrope. Cela peut créer des forts gradients de température entre les plis du matériau et donc révéler un couplage important avec les efforts mécaniques internes. La prise en compte des géométries 3D augmenterait les coûts de calcul de manière significative. Une parallélisation du solveur MoDeTheC s'avérerait nécessaire pour permettre la résolution du système dans des temps acceptables.
- La méthode d'*operator-splitting*, utilisée pour la résolution numérique du système d'équations constitutives, entraîne un découplage à chaque pas de temps Δt entre l'opérateur *advection* et le reste du système. Ce dernier peut mener le système vers des divergences numériques, dont on ne sait pas estimer explicitement un critère de stabilité. Une solution à envisager pour limiter l'erreur de *splitting* serait d'augmenter l'ordre de la méthode par un *operator-splitting* du second ordre comme celui de Strang.
- La réaction de pyrolyse de la matrice M21 a montré une cinétique différente dans un environnement oxydant ou inerte. L'ensemble des ATG ou des DSC effectuées n'ont pas permis de dissocier des sous-réactions de cette réaction globale. Une analyse de la dégradation avec différentes concentrations d' O_2 dans l'environnement extérieur pourraient permettre de décrire la transition entre ces deux cinétiques, et donc de proposer une formulation générale dépendant de la pression partielle d' O_2 . De plus, la prise en compte de la diffusion massique des espèces gazeuses dans le milieu serait alors nécessaire pour pouvoir décrire des cinétiques oxydantes au sein du matériau de manière plus cohérente.
- Les endommagements subis par le matériau lors des essais de dégradation sous flux laser ont montré qu'ils jouaient une influence majeure sur les transferts de chaleur au sein du matériau. De plus, les valeurs caractérisées de perméabilité du T700M21 dégradé sont plus proches de celles d'un milieu fracturé que d'un milieu homogénéisé. Dans le cas où une approche mécanique permettrait de décrire la ruine du matériau au cours de la dégradation, il peut être envisagé de modéliser les transferts de chaleur et de masse par des modèles adaptés, notamment grâce aux outils issus de l'étude des milieux poreux fracturés.
- L'expérience de dégradation sous flux laser du banc BLADE a mis en évidence la formation de gouttes de résine fondue en surface des échantillons sur les zones périphériques de l'impact laser. Cette étape peut être considérée comme une sous-réaction de la pyrolyse n'entraînant pas de perte de masse. Il serait intéressant de pouvoir considérer une réaction de fusion de la résine dans le schéma réactionnel de dégradation, afin de pouvoir décrire un état intermédiaire pré-pyrolyse ayant un impact direct sur la tenue mécanique du matériau. Ce travail n'implique pas forcément l'intégration du transport de cette phase, qui semble peu se déplacer dans le matériau. Cependant, la prise en compte du transport de cette phase liquide implique un travail important de redéfinition du modèle suivant la description milieu poreux solide-gaz actuelle.
- L'oxydation des fibres de carbone est la dernière réaction de dégradation du matériau composite étudié. Les températures en jeu n'ont cependant pas justifié sa prise en compte au sein de cette étude, mais il serait intéressant de pouvoir intégrer au modèle actuel un modèle d'ablation chimique. Le mécanisme d'ablation implique la modification de la paroi externe du matériau. La forme de l'interface du matériau se trouvant modifiée, des méthodes numériques adaptées peuvent permettre soit de déplacer la frontière suivant un maillage fixe (méthode Volume Of Fluid), soit de déplacer l'intégralité du maillage suivant le déplacement de la frontière (cf. annexe A - [Modèle d'ablation](#)).
- Les cas étudiés de flamme prémélangée dégradant une plaque de composite aéronautique n'ont pas traité l'extinguibilité du matériau après arrêt de l'impact de flamme. Or, cette application serait un nouveau pas important vers la modélisation du comportement des composites au feu, puisque ce phénomène est lié à la propagation des incendies éventuels et justifie l'approche couplée avec l'éjection des gaz aux interfaces.

Modèle d'ablation

SOMMAIRE

1	Techniques de déplacement du maillage	174
2	Modélisation de la vitesse d'ablation	178

Une des possibilités offertes par la formulation sur maillages non-structurés du solveur MoDeTheC est de pouvoir être appliquée à des géométries complexes mais aussi des maillages déformables. Un stage de fin d'études a été réalisé par B. Kirsch [92] en vue d'évaluer les possibilités dans ce domaine, notamment pour les matériaux de protection thermique appliqués au spatial où les flux de chaleur sont généralement très importants pour que l'ablation se produise. Cette adaptation nécessite l'ajout de deux fonctionnalités principales au programme support, à savoir la modélisation de la vitesse de régression de la surface déduite de la physique de l'ablation thermique ainsi que l'implémentation du déplacement de la frontière du domaine étudié et de ses conséquences sur le maillage et sur l'état du système.

Deux grandes familles de méthodes numériques permettant le suivi d'interfaces mobiles ont été identifiées à la suite d'une étude bibliographique :

- **Méthode VOF (Volume Of Fluid)** : largement répandue dans l'étude des écoulements diphasiques hétérogènes, cette méthode permet de reconstruire une interface entre deux phases non-miscibles à l'aide des fractions volumiques de chacune d'entre elles. La méthode VOF présente l'avantage d'être conservative et de travailler sur un maillage fixe. Cependant, l'interface décrite est discontinue, ce qui peut entraîner d'importantes erreurs d'évaluation du flux thermique en paroi.
- **Méthode ALE (Arbitrary Lagrangian Eulerian)** : très répandue pour les problématiques fluide/structure à fortes déformations, cette méthode consiste à déformer le maillage en fonction du mouvement de l'interface. En aéroélasticité par exemple, le maillage suit les mouvements de la surface voilure qui est donc lagrangienne tandis que l'écoulement est traité de manière eulérienne. La méthode ALE est plus lourde à mettre en œuvre que la méthode VOF, puisque l'ensemble des cellules du système doit être déplacé. Malgré cela, un des avantages majeurs est qu'il est possible de décrire des interfaces C^1 , c'est-à-dire continues et différentiables, et donc de limiter les erreurs de calcul des flux traversant l'interface du matériau.

La figure A.1 schématise l'effet des méthodes VOF et ALE sur un maillage simple et un profil de vitesse d'ablation fixé \vec{V}_{ab} . La fidélité de la description de la frontière du domaine requise par la détermination des conditions aux limites d'ablation (connaissance du plan tangent à la surface ablatée notamment) est une condition requise pour traiter cette problématique. Cette dernière condition rend complexe l'utilisation de méthodes à maillage fixe dans la mesure où les frontières ne sont pas définies de manière directe mais sont reconstruites à l'aide d'une fonctionnelle. Cette contrainte risque par conséquent de dégrader la description physique du phénomène d'ablation de la surface de l'objet. Le choix se porte donc finalement sur une méthode de type ALE, où la frontière est déplacée par un opérateur lagrangien et les cellules internes s'adaptent aux frontières externes afin d'obtenir une qualité de maillage satisfaisante.

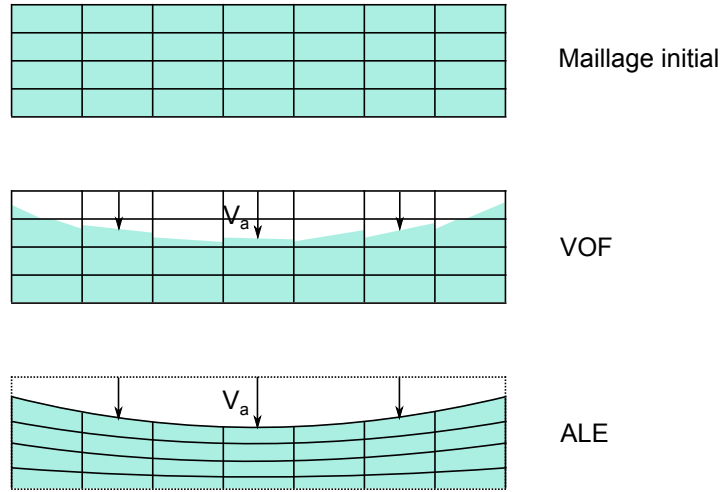


FIG. A.1 – MÉTHODES NUMÉRIQUES DE SUIVI D'INTERFACE

1 Techniques de déplacement du maillage

Cette section décrit les techniques de déplacement du maillage par une méthode ALE, sans tenir compte du profil de vitesse d'ablation \vec{V}_{ab} . Ainsi, à chaque résolution du système d'équations, le maillage est déplacé et optimisé suivant la succession d'étapes détaillées ci-après.

1.1 Régularisation des sommets aux limites

Pour chaque limite constitué de S sommets et donc de $S - 1$ faces (en 2D), la régression de surface peut entraîner une dégradation de la qualité du maillage. Une première étape consiste à régulariser les sommets de chaque limite ablatée. Une méthode de régularisation des sommets aux limites a été proposée afin d'éviter toute déformation du maillage suite au traitement numérique, telle que schématisée en figure A.2.

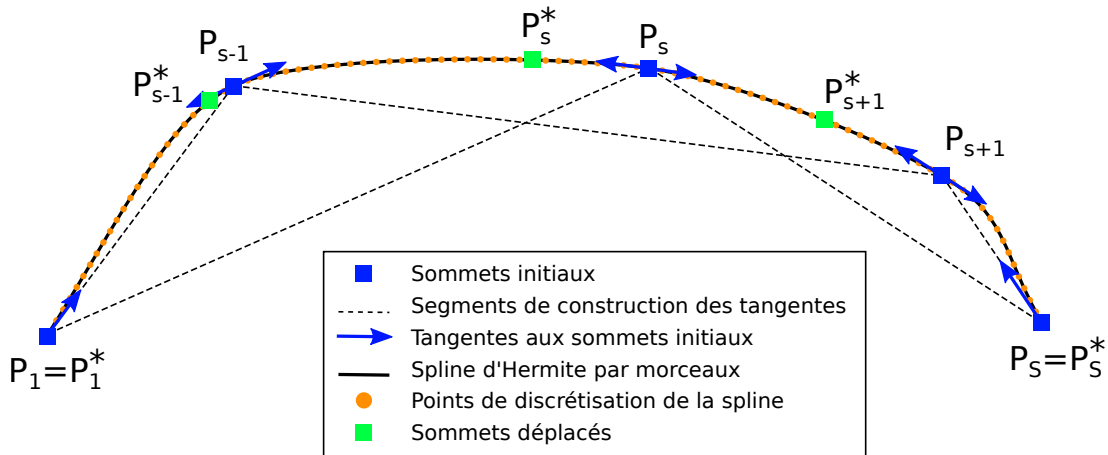


FIG. A.2 – MÉTHODE DE RÉGULARISATION DES SOMMETS AUX LIMITES

Les étapes suivantes décrivent de manière succincte cette méthode :

1. Pour chaque sommet s de la limite, on calcule les tangentes par rapport aux sommets précédent $s - 1$ et suivant $s + 1$. Pour chaque extrémité, on se limite au premier voisin et à l'extrémité elle-même.
2. On construit une spline d'Hermite par morceaux. Pour chaque face, une spline cubique est calculée satisfaisant aux conditions de continuité et de différentiabilité (grâce aux calculs des tangentes).
3. La spline d'Hermite par morceaux est sous-discrétisée en un ensemble de points conservés en mémoire.
4. L'ensemble des points non-régularisés entre P_1 et P_S de la limite est réparti uniformément le long des points de sous-discrétisation. Les sommets P_1 et P_S restent fixes lors de cette étape.

La discrétisation de l'interface en spline d'Hermite par rapport aux tangentes centrées de chaque sommet est aussi appelée discrétisation en spline de Catmull-Rom.

1.2 Correction du déplacement des sommets aux coins

La particularité des sommets aux coins est qu'ils appartiennent à deux limites distinctes. Il faut donc veiller à ce que le déplacement sur l'une des limites (vitesse d'ablation imposée par exemple) soit compatible avec les contraintes de la limite adjacente (face du solide non ablatée notamment). Une illustration simple de cette problématique consiste à ablater la grande base d'un trapèze par une vitesse verticale constante (cf. Fig. A.3).

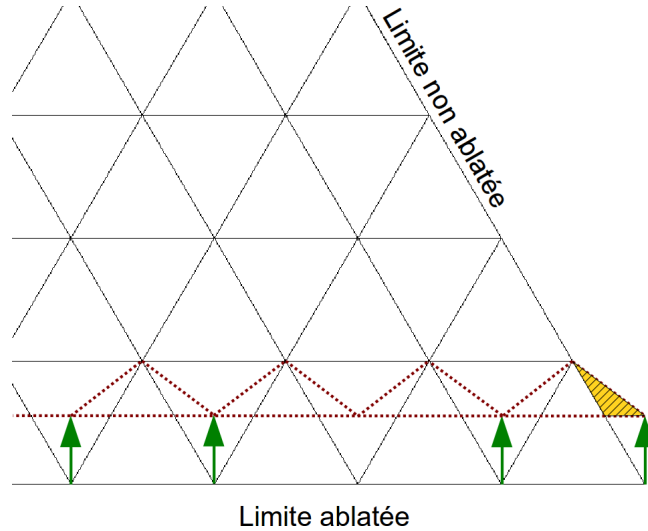


FIG. A.3 – MÉTHODE DE CORRECTION DU DÉPLACEMENT DES SOMMETS AUX COINS

A priori, tous les points de la base sont sensés se déplacer verticalement. Mais si l'on applique une vitesse purement verticale aux deux points d'extrémités on va, en plus de rogner la base du trapèze, déformer ses côtés et créer de la matière fictive (partie jaune hachurée de la figure A.3). Pour remédier à cela on va corriger le déplacement des sommets aux coins à la courbe interpolée de la limite adjacente par projection.

1.3 Déplacement des sommets internes

La méthode adoptée pour déplacer les sommets internes (c'est-à-dire n'étant pas placés le long des limites du domaine) repose sur un opérateur laplacien, couramment utilisée pour déformer des maillages (notamment dans des applications de lissage de surface). Cette dernière présente en effet l'avantage de produire des distributions tendant vers l'orthogonalité des mailles (sous réserve que les déformations imposées à la frontière ne soient pas trop sévères) tout en étant intrinsèquement stable.

Soit P_s la position d'un sommet interne s , on doit alors résoudre pour l'ensemble des sommets :

$$\frac{\partial P_s}{\partial t} = \lambda L(P_s) \quad (\text{A.1})$$

avec L l'opérateur laplacien. Une discrétisation d'ordre 1 de l'opérateur $L(P_s)$ est :

$$L(P_s) \simeq \begin{cases} \sum_{d=1}^D \frac{x_d - x_s}{|l_{sd}|^2} \\ \sum_{d=1}^D \frac{y_d - y_s}{|l_{sd}|^2} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

$$(\text{A.3})$$

avec d un sommet voisin de s et D le nombre total de sommets voisins de s . l_{sd} représente la longueur du segment entre le sommet s et d . Une intégration explicite sur un pas de temps Δt entre t^n et t^{n+1} de l'équation linéaire A.1 est telle que :

$$P_s^{n+1} = P_s^n + \Delta t \lambda L(P_s^n) \quad (\text{A.4})$$

Cette intégration explicite est limitée par la condition de stabilité¹ :

$$\Delta t \lambda \sum_{d=1}^D \frac{1}{|l_{sd}|^2} \leq 1 \quad (\text{A.5})$$

Une manière efficace de répondre à cette inégalité est de choisir pour chaque segment un λ_{sd} tel que :

$$\lambda_{sd} = \frac{|l_{sd}|^2}{D \Delta t} \quad (\text{A.6})$$

où D est le nombre de sommets voisins du sommet s . La relation A.4 peut alors être reformulée de la manière suivante :

$$P_s^{n+1} = P_s^n + \frac{1}{D} \sum_{d=1}^D (P_d^n - P_s^n) \quad (\text{A.7})$$

On remarque dans l'équation A.7 que le pas de temps Δt a disparu et que cette résolution explicite est inconditionnellement stable. Le principe de la méthode consiste à déplacer de manière itérative chaque sommet interne du domaine vers l'isobarycentre de ses sommets voisins. L'opérateur laplacien impose des déplacements de sommets de plus en plus faible à chaque itération, permettant ainsi de définir un critère d'arrêt déterminé par un déplacement seuil relativement aux dimensions des cellules adjacentes.

Néanmoins, cette déformation du maillage intérieur se fait à nombre de sommets constant et ne modifie pas la topologie du maillage. Elle peut s'avérer insuffisante pour simuler des cas d'ablation à très fortes déformations. Par exemple, lorsque la régression de surface s'effectue dans une seule direction, les facteurs de forme des cellules se dégradent au fur et à mesure de l'ablation (les cellules sont « écrasées » par la mouvement de la frontière). De plus, la diminution de la longueur caractéristique de cellule fait augmenter rapidement le nombre de Fourier. L'étude de déformations particulièrement sévères serait alors possible à condition d'ajouter une routine de remaillage conditionnée par des seuils fixés sur les critères évoqués précédemment.

Un des critères principaux permettant de s'assurer de la qualité d'un maillage est l'orthogonalité des mailles. En effet, l'orthogonalité des faces d'un maillage avec les vecteurs $\vec{G_1 G_2}$ des centres de gravité assure une bonne évaluation des flux (cf. section 2.3 du chapitre III - Méthodes numériques pour plus d'informations). Ce critère est calculé de la manière suivante :

$$\text{Critère orthogonalité} = \max \left(\frac{\theta_{\max} - \theta_0}{\pi - \theta_0}, \frac{\theta_0 - \theta_{\min}}{\theta_0} \right) \rightarrow 0 \quad (\text{A.8})$$

avec $\theta_0 = \frac{S-2}{S}\pi$ pour un polygone de S sommets. Ce critère a été implémenté dans MoDeTheC afin que l'utilisateur puisse juger de la dégradation de la qualité du maillage au cours de la résolution.

La figure A.4 montre un cas test de déformation d'un maillage 2D de demi-disque maillé en triangles où la limite inférieure du demi-disque est ablatée à vitesse constante et uniforme. Ce cas montre les 3 fonctionnalités développées pour le déplacement de maillages avec une interface mobile :

- Les sommets extrêmes de la limite inférieure sont corrigés par rapport à la vitesse d'ablation verticale pour continuer à décrire correctement l'arc de cercle définissant la géométrie initiale ;
- Le reste des sommets aux limites est régularisé pour que les distances curvilignes séparant chacun des sommets soient égales ;
- Les positions des sommets internes sont optimisées de manière à tendre vers un état d'équilibre de l'opérateur laplacien.

1.4 Conservation des quantités

À la suite des étapes de déplacement des sommets du maillage, les variables géométriques (positions des centres de gravités, des aires, des volumes, des vecteurs normaux et des matrices d'interpolation) sont mises à jour, comme cela

1. La condition de stabilité de l'équation A.5 est similaire à une condition de Fourier pour l'équation de la chaleur classique.

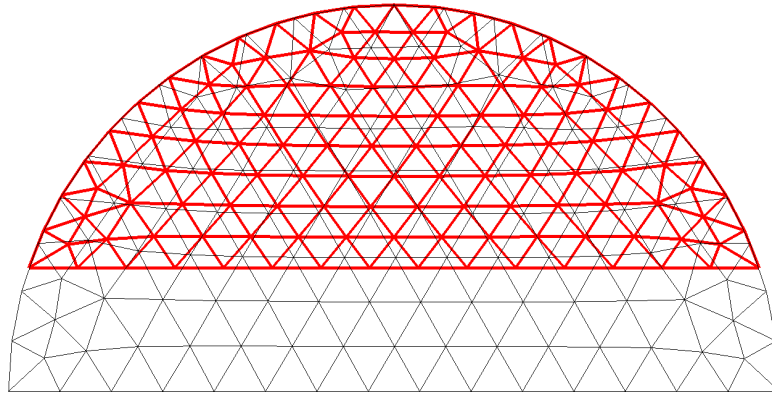


FIG. A.4 – CAS TEST DE DÉFORMATION D'UN MAILLAGE 2D EN TRIANGLES : LE DEMI-DISQUE

a été détaillé dans les sections 2 et 3 du chapitre III - Méthodes numériques. Il reste cependant une dernière étape de mise à jour des quantités conservées car c'est à partir de ces valeurs qu'il est possible de déterminer l'ensemble des variables naturelles du modèle (cf. Fig. III.7).

L'ensemble des équations de conservation rencontrées peuvent se résumer à la forme suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial u}{\partial t}}_{\text{Variation temporelle}} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (u \vec{V})}_{\text{Advection}} = \underbrace{-\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}(u)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{p(u)}_{\text{Terme source}} \quad (\text{A.9})$$

avec u une inconnue du problème. Or, la déformation des cellules du maillage introduit une vitesse locale de déplacement de celui-ci \vec{V}_{mesh} . Les équations de conservation sont modifiées de la manière suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (u \vec{V}) - \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (u \vec{V}_{mesh})}_{\text{Déplacement maillage}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{Q}(u) + p(u) \quad (\text{A.10})$$

L'apparition de ce terme de transport peut être interprétée comme le déplacement des quantités dans le sens opposé au déplacement par rapport au maillage, donc à la vitesse $-\vec{V}_{mesh}$. Étant donné que le déplacement des mailles internes est indépendant des équations de conservation, cet opérateur est *split* en l'équation de transport classique A.9 et l'équation suivante est résolue de manière séparée :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (u \vec{V}_{mesh}) \quad (\text{A.11})$$

Cette équation d'advection classique est linéaire puisque la vitesse $-\vec{V}_{mesh}$ est fixée par l'opérateur laplacien de déformation du maillage. Cette équation est résolue de manière explicite sur le pas de temps Δt à l'itération n par la méthode des volumes finis. Ainsi, pour chaque cellule c fermé par F faces, on a :

$$u_c^{n+1} = u_c^n + \Delta t \sum_{f=1}^F u_f^c \vec{V}_{f,mesh} \quad (\text{A.12})$$

où $\vec{V}_{f,mesh}$ est la vitesse de déformation de la face f en son centre de gravité. Cette résolution est soumise à un critère de stabilité *CFL* classique :

$$CFL = \frac{|\vec{V}_{mesh}| \Delta t}{\Delta L} < 1 \quad (\text{A.13})$$

avec ΔL la dimension caractéristique de la cellule (cf. section 7.2.1 du chapitre III - Méthodes numériques). Ce critère est assez peu limitant puisque cela sous-entend qu'à chaque pas de temps, une cellule ne peut pas se déplacer au-delà des frontières de son état précédent.

2 Modélisation de la vitesse d'ablation

2.1 Ablation à température de paroi fixée

En matière de modélisation des matériaux de protection thermique, une approche très répandue consiste à considérer que l'ablation se fait à température fixée T_{ab} [93]. L'équation suivante reprend les échanges thermiques classiques de surface d'un matériau avec son environnement, telle qu'elle est implémentée initialement dans MoDeTheC pour chaque face f :

$$f_{Ef} = \left(-\vec{\Phi}_f \cdot \vec{n}_f + h_{conv}(T_{conv} - T_f) + \sigma_{SB}(\alpha_f T_{rad}^4 - \epsilon_f T_f^4) \right) A_f \quad (\text{A.14})$$

avec un flux thermique imposé $\vec{\Phi}_f$ et des échanges convectifs et radiatifs de surface. Cette formulation reste valable tant que la température de surface T_f est inférieure à la température d'ablation T_{ab} . Au-delà de cette température, on considère $T_f = T_{ab}$ et un terme supplémentaire de flux ablatif Φ_{ab} s'ajoute au bilan thermique de surface :

$$f_{Ef} = \left(-\vec{\Phi}_f \cdot \vec{n}_f + h_{conv}(T_{conv} - T_f) + \sigma_{SB}(\alpha_f T_{rad}^4 - \epsilon_f T_f^4) + \Phi_{ab} \right) A_f \quad (\text{A.15})$$

Ce terme correspond à l'excédent énergétique que ne peut supporter le matériau soumis à d'importants flux thermiques. À partir de la température T_{ab} , une régression de surface apparaît dont l'équivalent énergétique est Φ_{ab} . Ce flux ablatif est résolu lorsque $T_f \geq T_{ab}$ grâce à la condition de continuité des flux à la paroi. En négligeant le transport énergétique de la phase gazeuse, le flux conductif est égal à l'ensemble des flux échangés avec l'environnement :

$$-k_f^* \vec{\nabla} T_f \cdot \vec{n}_f = -\vec{\Phi}_f \cdot \vec{n}_f + h_{conv}(T_{conv} - T_f) + \sigma_{SB}(\alpha_f T_{rad}^4 - \epsilon_f T_f^4) + \Phi_{ab} \quad (\text{A.16})$$

en imposant $T_f = T_{ab}$. Il existe aussi une relation directe entre le flux ablatif et la vitesse d'ablation \vec{V}_{ab} de la face f telle que :

$$\Phi_{ab} = -Q_{ab} \rho_f \vec{V}_{ab} \cdot \vec{n}_f \quad (\text{A.17})$$

avec ρ_f la masse volumique du matériau exprimé au centre de gravité de la face f et Q_{ab} la chaleur consommée par quantité de matière ablatée. Dans le cas d'un changement de phase, Q_{ab} est considérée comme une chaleur latente et dans le cas d'une réaction hétérogène comme une chaleur de réaction.

Ainsi, ce modèle d'ablation permet de déterminer la régression de surface d'un matériau soumis à d'importants flux thermiques en faisant l'hypothèse que le comportement du matériau est inchangé jusqu'à ce que la température de surface atteigne la température d'ablation. Au-delà, l'excédent énergétique est compensé par les transformations de surface du matériau.

2.2 Cas d'application

Différents cas de validations sur des géométries 1D et 2D sont présentées dans le rapport de B. Kirsch [92]. Un cas d'application sur un échantillon de matériau composite T700M21 est présenté ici, suivant la configuration du banc laser BLADE telle que détaillée au chapitre V - Étude de la dégradation du composite T700M21. Ceci a pour but de présenter une première approche de prise en compte de la dégradation totale du matériau suivant les trois réactions successives de dégradation identifiées par ATG. Il est en effet impossible de décrire la dernière réaction de dégradation du matériau comme les précédentes puisque les hypothèses de transferts de chaleur et de masse dans un milieu poreux ne seraient alors plus valables. Le traitement de la réaction finale de dégradation, si aucun constituant solide n'est présent après celle-ci, peut se faire par une régression de surface. Cela présente l'avantage de pouvoir traiter l'ensemble des autres réactions comme des réactions volumiques, comme développé dans la section 2 du chapitre II - Un modèle de dégradation thermo-chimique.

On ajoute au modèle de dégradation thermo-chimique la réaction d'oxydation des fibres à température fixe. On pose $T_{ab} = 1000K$ et $Q_{ab} = 8.94 \times 10^6 J/kg$. La réaction est alors supposée endothermique. De plus l'intensité du laser a été augmentée à $I_0 = 400kW/m^2$ afin d'atteindre des températures suffisamment hautes pour activer le mécanisme d'ablation en face avant. Le matériau est soumis à ce flux laser de manière continue pendant 500 secondes.

La figure A.5 montre les champs de fraction volumique de *char* et de gaz après 500 secondes de dégradation laser, mais aussi la régression de surface subie par le matériau, importante au centre du matériau et peu significative pour $r > 6mm$. La couche de matière ablatée est de $1.0mm$. Le champ ϕ_c montre que les réactions de pyrolyse et d'oxydation du *char* sont finalisées lors de l'apparition de l'ablation, et donc qu'il ne reste pas de résidu solide après l'oxydation des fibres.

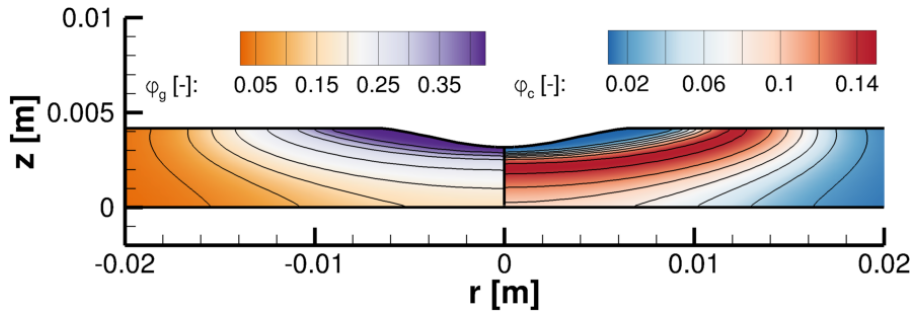


FIG. A.5 – CHAMPS DE FRACTION VOLUMIQUE DE *char* ET DE GAZ APRÈS 500 SECONDES DE DÉGRADATION LASER À $I_0 = 400kW/m^2$

Néanmoins, ce modèle d'ablation à température de paroi fixée ne peut être appliqué à des réactions exothermiques comme c'est le cas en réalité lors de la réaction d'oxydation des fibres. L'excédent énergétique pour $T_s \geq T_{ab}$ est traduit par une régression de surface alors que cette réaction doit amener de l'énergie au système. Cette modélisation de l'ablation par oxydation n'a pas été menée à son terme, mais il serait intéressant de chercher une correspondance entre le taux massique d'oxydation des fibres $\dot{\omega}_f$ (terme volumique) et la vitesse d'ablation \vec{V}_{ab} (terme surfacique).

Bilan

La méthodologie de déplacement du maillage et des quantités associées via une méthode ALE permet de traiter en théorie tout type de régression de surface du matériau sur des maillages 2D non-structurés. Cette étape est un point clé nécessaire pour toute modélisation de l'ablation. Le modèle d'ablation à température fixée est répandu dans les modélisations de matériaux de protections thermiques spatiaux, mais n'est applicable qu'à des réactions endothermiques. Bien que l'on puisse traiter un grand nombre de problèmes classiques d'ablation avec ce modèle, les réactions exothermiques comme l'oxydation des fibres de carbone exigent un traitement particulier. Des perspectives intéressantes peuvent être amenées pour des applications de matériaux composites à très hautes températures.

Temps caractéristiques

L'ordre de grandeur des temps caractéristiques a été évalué pour un matériau composite de type fibres de carbone / résine époxy en dégradation lors d'une phase préliminaire. Les valeurs de références présentées ci-après sont indépendantes de la température ou de l'état de dégradation.

Concernant la partie solide (indiquée s) du matériau composite fibres de carbone / résine époxy, les propriétés de ce matériau seront prises à l'état vierge uniquement. Le tableau B.1 résume les principales propriétés thermophysiques du solide.

Propriété	Unité	Valeur
ρ_s	$[kg/m^3]$	1780
C_{P_s}	$[J/kg/K]$	1000
$k_{s//}$	$[W/m/K]$	5
$k_{s\perp}$	$[W/m/K]$	0.7

TAB. B.1 – ORDRE DE GRANDEUR DES PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES PARTIE SOLIDE [58, 72]

La composition des différents gaz émis lors de la dégradation thermique de ce type de composites n'étant pas a priori connue, une première approximation du mélange gazeux est faite en choisissant les gaz quantitativement représentatifs de la pyrolyse du bois [94]. Un mélange (en fractions massiques) de 70% de CO_2 , 20% de CO et 10% de H_2O est retenue dans cette section pour le mélange gazeux issu de la décomposition par pyrolyse. À partir de différentes données de la littérature, on estime les propriétés suivantes pour la phase gazeuse émise durant la décomposition par pyrolyse :

Propriété	Unité	Valeur
M	$[kg/mol]$	78.6×10^{-3}
C_{P_g}	$[J/kg/K]$	1000
k_g	$[W/m/K]$	0.03
μ_g	$[kg/m/s]$	1×10^{-5}
D_g	$[m^2/s]$	2×10^{-5}

TAB. B.2 – ORDRE DE GRANDEUR DES PROPRIÉTÉS THERMOPHYSIQUES PARTIE GAZ [76]

Concernant les dimensions caractéristiques du matériau, le diamètre des fibres d_f est de $7 \times 10^{-6}m$ [95], l'épaisseur du composite e est de $5 \times 10^{-3}m$ et le diamètre des pores d_p est considéré à $1 \times 10^{-6}m$.

Dans le cadre de cette première étude, on se limite à la prise en compte d'une seule réaction de pyrolyse qui dégrade le matériau en faisant passer la porosité à l'état *vierge* $\phi_{gv} = 0.01$ à l'état *char* $\phi_{gc} = 0.28$. Grâce aux données de Branca et al. [96], une température de pyrolyse a été estimée à $T_{pyro} = 720K$ (température correspondant à un avancement de 50% la réaction en ATG), permettant le calcul d'une vitesse de réaction pertinente. Les coefficients de la loi d'Arrhenius classique sont donnés dans le tableau B.3.

Il est nécessaire d'estimer la vitesse des gaz au sein du matériau. Les mesures de pression de Florio et al. [30] au sein du matériau montrent des variations de pression maximales de $\Delta P \simeq 10^6 Pa$, situées entre le cœur du matériau et le milieu extérieur. Une estimation simple grâce à la loi de Darcy nous indique la vitesse moyenne des gaz :

Propriété	Unité	Valeur
A	$[1/s]$	4.18×10^{10}
E_A	$[J/mol]$	1.64×10^5
n	$[-]$	2.72

TAB. B.3 – PARAMÈTRES DE LOI D'ARRHENIUS ESTIMÉ POUR LA PYROLYSE D'UNE RÉSINE ÉPOXY [96]

$$\|\vec{v}_g\| = \frac{K_P}{\mu_g} \frac{2\Delta P}{e} \quad (B.1)$$

avec K_P la perméabilité du milieu prise à $10^{-16} m^2$ [8]. Le rapport $\frac{2\Delta P}{e}$ représente le gradient de pression moyen suivant l'épaisseur du matériau sachant que le pic de pression est considéré comme étant placé au centre de l'épaisseur du matériau. On trouve ainsi $\|\vec{v}_g\| = 4 \times 10^{-4} m/s$. Cette dernière valeur peut être reliée à la vitesse réelle des gaz dans les pores par la relation $\|\vec{V}_g\| = \frac{\|\vec{v}_g\|}{\phi_g}$ où ϕ_g est la porosité du matériau que l'on choisira à l'état dégradé (ϕ_{gc}) car c'est dans cette zone où la perméabilité est la plus importante. On trouve donc $\|\vec{V}_g\| = 1.4 \times 10^{-3} m/s$.

Afin de calculer le temps caractéristique de conduction thermique, la dimension caractéristique est choisie comme l'épaisseur du matériau et les valeurs des propriétés ont été assimilées au matériau solide. Cette valeur s'écrit alors :

$$\tau_{conduction} = \frac{\rho_s C_{P_s} e^2}{k_{s\perp}} = 63.6s \quad (B.2)$$

Le temps caractéristique chimique d'une équation de dégradation de type Arrhenius est définie par :

$$\tau_{chimique} = \frac{1}{A \exp\left(-\frac{E_A}{r_g T_{pyro}}\right)} = 17.9s \quad (B.3)$$

Le temps caractéristique de transport des gaz est défini par :

$$\tau_{transport} = \frac{e}{2\|\vec{V}_g\|} = 3.5s \quad (B.4)$$

Le temps caractéristique de transport des gaz est le plus faible de ceux estimés. Cette première évaluation semble montrer que ce phénomène atteint plus rapidement un état stable, fonction de l'avancement de la conduction et de la réaction chimique.

Analyse de stabilité numérique de l'opérateur advection

Nous nous intéressons à la partie advective du système d'équation splitté. Cette partie advective correspond aux termes de transport dans les équations de conservation de l'énergie interne et de la masse des constituants gazeux énoncée à la section 6.2 du chapitre III :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (\hat{\rho} \tilde{h}) = -\vec{\nabla} \cdot (\hat{\rho}_g \tilde{h}_g \vec{v}_g) \\ \frac{\partial \hat{\rho}_j \Phi_j}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \left(\hat{\rho}_j \Phi_j \frac{\vec{v}_g}{\Phi_g} \right) \end{cases} \quad \text{avec } j \text{ un constituant gazeux} \quad \begin{matrix} \text{(C.1)} \\ \text{(C.2)} \end{matrix}$$

et une vitesse de filtration \vec{v}_g telle que :

$$\vec{v}_g = -\frac{K}{\mu_g} \vec{\nabla} \hat{P}_g = -\frac{K}{\mu_g} \vec{\nabla} \left(\hat{\rho}_g \frac{r_g}{M} \hat{T} \right) \quad \text{(C.3)}$$

En intégrant l'équation C.3 dans les équations C.1 et C.2, puis en faisant l'hypothèse que ces équations sont indépendantes de la température, on peut aisément montrer que ces équations peuvent se résumer à la forme :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \vec{\nabla} \cdot (u \vec{\nabla} u) \quad \text{(C.4)}$$

avec $a > 0$ et u une variable conservée (massique ou énergétique). On cherche à étudier la stabilité du schéma numérique permettant d'intégrer cette équation. Nous nous heurtons au fait que le terme de droite est non-linéaire, et donc les outils classiques d'analyse de stabilité (Von Neumann) ne peuvent s'appliquer. Pour simplifier notre étude, nous nous limitons au cas 1D de l'équation C.4 :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = a \frac{\partial}{\partial x} \left(u \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad \text{(C.5)}$$

Nous nous intéressons à la résolution de la forme adimensionnelle de l'équation C.5, telle que $x \in [0, 1]$, $u(x) = 0$ à $t = 0$ et $u(0) = u(1) = 0$ à tout instant. Un des critères nécessaires pour assurer la stabilité d'un schéma numérique est d'avoir un facteur d'amplification G inférieur à l'unité :

$$G = \max_i \left(\left| \frac{u_i^{n+1}}{u_i^n} \right| \right) < 1 \quad \text{(C.6)}$$

S'il existe une application linéaire \mathbf{M} telle que :

$$u^{n+1} = \mathbf{M} \cdot u^n \quad \text{(C.7)}$$

Le critère de l'équation C.6 est vérifié si toutes les valeurs propres de \mathbf{M} sont inférieures à l'unité :

$$G = \max_{\mathbf{M}} (|\lambda_i|) < 1 \quad (\text{C.8})$$

L'équation C.5 n'est pas linéaire et on cherche à approcher l'intégration de cette équation dans le pas de temps Δt par une application linéaire.

1 Cas explicite

On discrétise temporellement cette équation par un schéma explicite d'Euler. Dans un pas de temps Δt , on a :

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = F(u^n) \quad (\text{C.9})$$

où le membre de droite de l'équation $F(u^n)$ correspond à l'opérateur d'advection dans C.5. Ce dernier peut être développé au premier ordre par :

$$F(u^n) = F(u^{n-1}) + \frac{\partial F}{\partial u} \cdot (u^n - u^{n-1}) \quad (\text{C.10})$$

avec $\frac{\partial F}{\partial u}$ la matrice jacobienne de l'opérateur F . Nous nous plaçons dans le cas le plus défavorable où $u^{n-1} = 0$, et par conséquent $F(u^{n-1}) = 0$, en tout point spatial. Nous pouvons alors réduire l'équation C.9 à :

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = \frac{\partial F}{\partial u} \cdot u^n \quad (\text{C.11})$$

Nous avons donc l'expression linéarisée :

$$u^{n+1} = \left(I + \Delta t \frac{\partial F}{\partial u} \right) \cdot u^n \quad (\text{C.12})$$

avec I la matrice identité. Il faut à présent développer l'expression discrétisée de $F_i^n = F(u_i^n)$ afin d'exprimer la matrice $\frac{\partial F}{\partial u}$. On utilise une discrétisation spatiale centrée où tous les pas d'espace sont égaux à Δx . On a alors :

$$F_i^n = F(u_i^n) = \frac{a}{2\Delta x} \left(u_{i+1}^n \frac{\partial u_{i+1}^n}{\partial x} - u_{i-1}^n \frac{\partial u_{i-1}^n}{\partial x} \right) \quad (\text{C.13})$$

puis on trouve une expression directe de F_i^n :

$$F_i^n = \frac{a}{4\Delta x^2} (u_{i+1}^n (u_{i+2}^n - u_i^n) - u_{i-1}^n (u_i^n - u_{i-2}^n)) \quad (\text{C.14})$$

Il est possible de dériver le terme F_i^n suivant l'ensemble des u_j^n pour obtenir à partir de l'expression C.14 les termes de la matrice jacobienne $\frac{\partial F}{\partial u}$. Ces valeurs sont égales à zéro, sauf pour les cellules centrales et ses quatres plus proches voisines (en 1D) : u_i^n , u_{i-1}^n , u_{i+1}^n , u_{i-2}^n et u_{i+2}^n . On a :

$$\frac{\partial F_i^n}{\partial u_i^n} = -\frac{a}{\Delta x^2} (u_{i-1}^n + u_{i+1}^n) \quad (\text{C.15})$$

$$\frac{\partial F_i^n}{\partial u_{i-1}^n} = \frac{a}{\Delta x^2} (u_{i-2}^n - u_i^n) \quad (\text{C.16})$$

$$\frac{\partial F_i^n}{\partial u_{i+1}^n} = \frac{a}{\Delta x^2} (u_{i+2}^n - u_i^n) \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{\partial F_i^n}{\partial u_{i-2}^n} = \frac{a}{\Delta x^2} u_{i-1}^n \quad (\text{C.18})$$

$$\frac{\partial F_i^n}{\partial u_{i+2}^n} = \frac{a}{\Delta x^2} u_{i+1}^n \quad (\text{C.19})$$

La matrice $\frac{\partial F}{\partial u}$ est une matrice pentadiagonale. Nous cherchons à présent à évaluer les valeurs propres de la matrice d'évolution entre u^n et u^{n+1} telle que présentée dans l'équation C.12. Cependant, il est nécessaire de choisir un profil de u^n pour pouvoir évaluer la matrice jacobienne. On choisit un profil harmonique tel que :

$$u^n(x) = b_0 + b_1 \sin(k\pi x) \quad (\text{C.20})$$

Ce profil simple permet de faire différentes évaluations numériques du facteur d'amplification G en modifiant la valeur moyenne b_0 de la fonction, l'amplitude des oscillations b_1 ou encore la fréquence k de celles-ci. On peut donc faire évoluer les valeurs de u^n ainsi que le gradient $\frac{\partial u^n}{\partial x}$.

Plusieurs évaluations numériques nous ont permis d'extraire un coefficient de stabilité du schéma explicite a priori inconnu, noté CFL_{exp} :

$$CFL_{\text{exp}} = \max(|u^n(x)|) \frac{a\Delta t}{\Delta x^2} \quad (\text{C.21})$$

Dans le cas du profil harmonique C.20, le CFL_{exp} vaut :

$$CFL_{\text{exp}} = (|b_0| + |b_1|) \frac{a\Delta t}{\Delta x^2} \quad (\text{C.22})$$

La figure C.1 montre pour différents nombres de points de discrétisation l'évolution du rapport entre le coefficient d'amplification G et le CFL_{exp} .

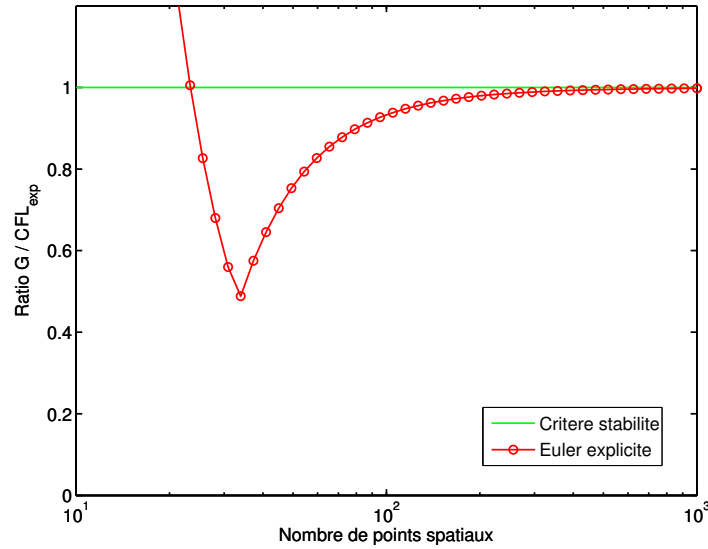


FIG. C.1 – ÉVALUATION DU RAPPORT G/CFL_{exp} POUR DIFFÉRENTS NOMBRES DE POINTS DE DISCRÉTISATION POUR LE SCHÉMA EXPLICITE (AVEC $b_0 = 1$, $b_1 = 1$, $k = 1$, $a = 1\text{m}^2/\text{s}$ ET $\Delta t = 10^{-3}\text{s}$)

Ces valeurs sont inférieures à l'unité et montrent que le choix de ce critère de stabilité est cohérent. Cependant, pour des nombres de points de discrétisation faibles, ce ratio peut être supérieur à 1 et donc entraîner une divergence du système. Différents tests ont été effectués en faisant varier les paramètres b_0 , b_1 , k , a ou encore Δt et ont montré que le critère $CFL_{\text{exp}}/G < 1$ était toujours respecté sauf pour des nombres de points de discrétisation faibles. Ces problèmes de divergence peuvent être expliqués par le fait que les erreurs de linéarisation du système (erreur en $O(\Delta x)$) et de discrétisation de F_i^n (erreur en $O(\Delta x^2)$) augmentent lorsque le pas d'espace grandit.

Cette expression du coefficient de stabilité peut être vue comme un CFL classique pour lequel la norme de la vitesse d'advection est $|a \frac{\partial u}{\partial x}|$. On aurait alors :

$$CFL_{\text{exp}} = \frac{V\Delta t}{\Delta x} \quad \text{avec} \quad V = \frac{a \max(|u^n(x)|)}{\Delta x} \quad (\text{C.23})$$

2 Cas theta-implicite

La discrétisation suivant un schéma theta-implicite de l'équation C.5 nous amène à écrire :

$$\frac{u^{n+1} - u^n}{\Delta t} = \theta F(u^{n+1}) + (1 - \theta)F(u^n) \quad (\text{C.24})$$

Il est possible de développer l'expression de $F(u^{n+1})$ à l'ordre 1 :

$$F(u^{n+1}) = F(u^n) + \frac{\partial F}{\partial u} \cdot (u^{n+1} - u^n) \quad (\text{C.25})$$

On reprend l'expression de $F(u^n)$ développée dans la section précédente :

$$F(u^n) = \frac{\partial F}{\partial u} \cdot u^n \quad (\text{C.26})$$

pour trouver la forme linéarisée suivante :

$$\left(I - \theta \Delta t \frac{\partial F}{\partial u} \right) \cdot u^{n+1} = \left(I + (1 - \theta) \Delta t \frac{\partial F}{\partial u} \right) \cdot u^n \quad (\text{C.27})$$

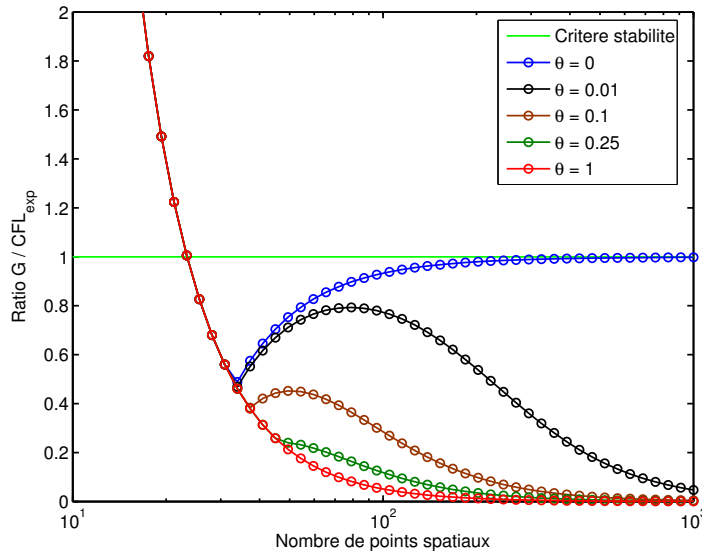


FIG. C.2 – ÉVALUATION DU RAPPORT G/CFL_{exp} POUR DIFFÉRENTS NOMBRES DE POINTS DE DISCRÉTISATION POUR LE THETA-SCHÉMA (AVEC $b_0 = 1$, $b_1 = 1$, $k = 1$, $a = 1m^2/s$ ET $\Delta t = 10^{-3}s$)

Il existe donc une application linéaire telle que :

$$u^{n+1} = P \cdot u^n \quad (\text{C.28})$$

avec

$$P = \left(I - \theta \Delta t \frac{\partial F}{\partial u} \right)^{-1} \left(I + (1 - \theta) \Delta t \frac{\partial F}{\partial u} \right) \quad (\text{C.29})$$

Pour trouver le facteur d'amplification G de cette matrice, on cherche le maximum des valeurs propres de P .

Le facteur d'amplification de cette matrice P est évalué pour différents θ compris entre 0 et 1 en fonction du nombre de points de discrétisation (cf. Fig. C.2). Pour l'ensemble des évaluations de G effectuées, nous avons obtenu des valeurs tendant vers zéro lorsque le nombre de points de discrétisation augmente dès que $\theta > 0$.

Cependant, nous observons toujours un critère G supérieur à 1 pour les faibles nombres de points. Ces phénomènes de divergence sont similaires à ceux rencontrés lors de l'intégration explicite dans les cas divergents. L'évolution divergente du système est identique dans le cas θ -implicite et explicite. Cela semble conforter l'argument suivant lequel la linéarisation du système peut entraîner une divergence de celui-ci. Si l'erreur commise en linéarisant la résolution sur le pas de temps Δt est trop importante, le facteur d'amplification sera supérieur à 1 pour les deux schémas d'intégration étudiés.

Liste des figures

1	Composition de la structure du Boeing 787 (adapté de Roesler et al. [1])	5
2	Pyramide des échelles de modélisation des structures aéronautiques	6
I.1	Structure générique d'un composite stratifié [9]	18
I.2	Volume V soumis à un flux conductif et à un terme source	19
I.3	Schéma des différents phénomènes en jeu lors de la dégradation thermique d'un matériau composite	20
I.4	Schéma des phénomènes thermiques lors de la dégradation d'un matériau composite	21
I.5	Schéma des phénomènes chimiques lors de la dégradation thermique d'un composite	22
I.6	Vues de coupe des principaux dommages subit par un composite en dégradation [12]	23
I.7	Représentation schématique d'une approche d'homogénéisation par rapport à un VER d'échelle caractéristique l	24
I.8	Courbe-type d'évolution de Ψ homogénéisé en fonction de la taille du VER	25
I.9	Évolution d'une propriété Ψ d'un composite pour les bornes de Voigt et de Reuss	25
I.10	Représentation schématique des constituants principaux d'un composite à matrice organique en dégradation	26
I.11	Schématisation du modèle bi-constituants <i>char</i> / vierge	26
I.12	Schématisation du modèle tri-constituants <i>char</i> / vierge / gaz	27
I.13	Schématisation du modèle <i>char</i> / fibres / matrice / gaz	28
I.14	Capacité calorifique du H41N (fibres de verre / vinylester) en fonction de la température [7]	29
I.15	Courbe-type de résultats de mesure DSC en dégradation	30
I.16	Conductivité thermique du H41N (fibres de verre / vinylester) en fonction de la température [7]	31
I.17	Conductivité thermique d'un composite fibres de verre / polyester en fonction de la température [43]	32
I.18	Analyse ATG de résine époxy et de résine phénolique en atmosphère inerte [10]	39
I.19	Courbe d'ATG effectuée sur un échantillon de H41N [7]	40
I.20	Schéma de l'expérience de Henderson	44
I.21	Évolution de la température au cours du temps à différentes profondeurs du matériau pour les modèles Henderson 1985 [7], Henderson 1987 [8] et Luo et Desjardin 2007 [31]	45
I.22	Débit massique surfacique de gaz de décomposition et pression interne du modèle Henderson 1987 [8] à différents instants	45
I.23	Débit massique surfacique de gaz de décomposition et pression interne du modèle Florio et al. 1991 [30] à différents instants	46
I.24	Évolutions de la pression interne au cours du temps du modèle Florio et al. 1991 [30] et Luo et al. 2007 [31]	47
I.25	Distribution de températures dans une enceinte 2D soumise à un panache de gaz chauds (2500K) avec échantillon de composite fixé à $y=0.2m$ (a) ou $y=0.8m$ (b) [41]	48
II.1	Schématisation d'un volume élémentaire V bi-phase	52
II.2	Schématisation d'un volume élémentaire V multi-constituant	53
II.3	Schématisation de la régression d'un constituant i sous l'effet d'une transformation	56
III.1	Volume de contrôle V_c	64
III.2	Volume de contrôle discret V_c	64
III.3	Méthode de calcul d'un polygone convexe quelconque	66
III.4	Schématisation de l'intersection de deux cellules non-structurées	67
III.5	Représentation schématique de la méthode d'interpolation des moindres carrés à une dimension spatiale	68
III.6	Traitement des cas 1D dans MoDeTheC	71

III.7	Relations entre variables naturelles et quantités conservées	72
III.8	Opérateur Splitting d'ordre 1 entre t^n et t^{n+1}	75
III.9	Opérateur Splitting d'ordre 2 entre t^n et t^{n+1}	76
III.10	Gestion des conditions aux limites par une cellule fictive de centre de gravité identique à la face f	86
III.11	Structure générale de l'algorithme de la résolution numérique du solveur MoDeTheC	87
III.12	blabla	89
III.13	ATG du H41N - Données expérimentales et évaluation numérique des lois d'Arrhenius associées	92
III.14	Comparaisons de températures entre les résultats numériques de Henderson et al. et MoDeTheC	93
III.15	Comparaisons des profils de pressions le long du matériau à différentes profondeurs entre les résultats numériques de Henderson et al. et MoDeTheC	94
III.16	Comparaisons de températures (Thides et MoDeTheC) au centre du matériau au cours du temps dans le cas d'un chauffage laser de 5 secondes	95
III.17	Comparaisons de profils de températures (Thides et MoDeTheC) extraits en face avant et en face arrière après un chauffage laser de 5 secondes	96
IV.1	Données brutes de pertes de masse en fonction de la température issues d'analyses thermo-gravimétriques du T700M21 sous argon	100
IV.2	Mesures de perte de masse en fonction de la température par analyse thermo-gravimétrique du T700M21 à $10K/min$ sous air et sous argon	101
IV.3	Reconstruction par une loi cinétique d'Arrhenius de la perte de masse en fonction de la température du T700M21 à $10K/min$ sous argon	103
IV.4	Comparaisons de pertes de masse relatives entre le modèle cinétique et les mesures ATG en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe sous argon (de gauche à droite : $2K/min$, $5K/min$, $10K/min$ et $20K/min$)	103
IV.5	Reconstruction par trois lois cinétiques d'Arrhenius de la perte de masse en fonction de la température du T700M21 à $10K/min$ sous air	104
IV.6	Comparaisons de pertes de masse relatives entre le modèle cinétique et les mesures ATG en fonction de la température à différentes vitesses de chauffe sous air (de gauche à droite : $2K/min$, $5K/min$, $10K/min$ et $20K/min$)	105
IV.7	Signal de mesure DSC sur échantillon vierge de T700M21 et dérivée de mesure ATG sous argon à vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$	108
IV.8	Signal de mesure DSC sur échantillon vierge de T700M21 et dérivée de mesure ATG sous air à vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$	108
IV.9	Structure d'une résine époxy non-cuite (DGEBA) [77]	109
IV.10	Spectrogramme de masse des gaz principaux émis lors de la décomposition d'un composite fibres de carbone / résine époxy sous atmosphère inerte (argon) à une vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$	110
IV.11	C_P molaire de chaque espèce du mélange gazeux de pyrolyse en fonction de la température entre $300K$ et $1000K$	111
IV.12	C_P massique du mélange gazeux de pyrolyse ainsi que la pondération de chaque espèce en fonction de la température entre $300K$ et $1000K$	111
IV.13	Conductivité thermique du mélange gazeux de pyrolyse et de chaque espèce présente en fonction de la température entre $300K$ et $600K$	112
IV.14	Viscosité dynamique du mélange gazeux de pyrolyse et de chaque espèce présente en fonction de la température entre $300K$ et $600K$	112
IV.15	Spectrogramme de masse des gaz principaux émis lors de la décomposition d'un composite fibres de carbone / résine époxy sous atmosphère air à une vitesse de chauffe $\beta = 10K/min$ [77]	113
IV.16	C_P molaire du CO_2 en fonction de la température entre $300K$ et $1000K$	113
IV.17	C_P massique du CO_2 en fonction de la température entre $300K$ et $1000K$	113
IV.18	Conductivité thermique du CO_2 en fonction de la température entre $300K$ et $600K$	114
IV.19	Viscosité dynamique du CO_2 en fonction de la température entre $300K$ et $600K$	114
IV.20	C_P du graphite pur issus de caractérisations expérimentales [79] et du polynôme d'ajustement d'ordre 3 associé	115
IV.21	C_P du T700M21 à l'état vierge, des fibres T700 et de la résine M21 entre $293K$ et $423K$	115
IV.22	C_P du T700M21 à l'état dégradé pyrolysé, des fibres T700 et du char entre $293K$ et $423K$	116
IV.23	Conductivités thermiques relatives k/k_o en fonction de la fraction volumique ϕ_o pour différentes lois d'homogénéisation	119
IV.24	Schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka du T700M21 en décomposition avec milieu englobant isotrope	121
IV.25	Valeurs optimisées de conductivité thermique des constituants du T700M21 entre $293K$ et $353K$	121
IV.26	Valeurs optimisées de conductivité thermique apparente du T700M21 comparées aux mesures expérimentales entre $293K$ et $353K$ à l'état vierge et dégradé	122

IV.27	Schéma d'homogénéisation de Mori-Tanaka du T700M21 en décomposition avec milieu englobant orthotrope	122
IV.28	Valeurs optimisées de conductivité thermique du <i>char</i> entre 293K et 353K pour l'homogénéisation "penny-shaped"	123
IV.29	Valeurs optimisées de conductivité thermique apparente du T700M21 comparées aux mesures expérimentales entre 293K et 353K à l'état vierge et dégradé par homogénéisation type "penny-shaped" du milieu englobant	124
IV.30	Conductivité thermique apparente du T700M21 de l'état vierge vers l'état dégradé suivant une courbe type ATG à $\beta = 5K/min$ sous argon	124
IV.31	Conductivité thermique apparente du T700M21 de l'état vierge vers l'état dégradé suivant une courbe type ATG à $\beta = 5K/min$ sous air	125
IV.32	Évolution de la perméabilité radiale et verticale en fonction de la porosité pour les corrélations de Kozeny-Carman et de Berdichevski et Cai	128
IV.33	Mesures de gradient de pression en fonction de la vitesse de filtration sur échantillon de T700M21 à l'état pyrolysé	128
V.1	Schématisation du montage expérimental BLADE	132
V.2	Montage expérimental BLADE en vue réaliste Solidworks	132
V.3	Plan de coupe de l'échantillon de plaque composite T700M21 du banc BLADE	133
V.4	Maillage MoDeTheC de plaque composite T700M21 du banc BLADE	133
V.5	Évaluation de flux gaussiens normalisés discrets	134
V.6	Évolution de la température au cours du temps sans dégradation du matériau à l'état vierge, à l'état pyrolysé, et à l'état fibres nues	136
V.7	Profils de températures normalisés extraits en face avant et en face arrière à $t = 300s$	136
V.8	Évolution de la température au cours du temps avec différentes réactions de dégradation du matériau	137
V.9	Avancements des réactions de dégradation à différents instants le long de l'axe de symétrie	138
V.10	Fractions massiques de matériau solide restant à différents instants le long de l'axe de symétrie	138
V.11	Champs de fractions volumique de <i>char</i> et de phase gazeuse à $t = 350s$ (zoom partie centrale)	139
V.12	Fractions volumiques de <i>char</i> à $t = 350s$ extraits en face avant sans prise en compte du transport de la phase gazeuse	139
V.13	Masse et dérivée de perte de masse du matériau au cours du temps sans prise en compte du transport de la phase gazeuse	140
V.14	Champs de conductivité thermique radiale (dans le plan) et verticale (hors-plan) à $t = 300s$	140
V.15	Pressions internes du matériau au cours du temps extraites au plan médian suivant l'épaisseur du matériau ($z = 2.08mm$) et à différentes distances par rapport à l'axe	141
V.16	Champ de perméabilité hors-plan du matériau à $t = 300s$ en échelle \log_{10}	141
V.17	Champs de production de gaz de pyrolyse et de gaz d'oxydation du <i>char</i> à différents instants	142
V.18	Évolution de la température au cours du temps avec transport de la phase gazeuse dans le matériau	142
V.19	Fractions volumiques de <i>char</i> à $t = 350s$ extraits en face avant avec prise en compte du transport de la phase gazeuse	143
V.20	Vitesses moyennes d'éjection de la phase gazeuse en face avant extraites à différents instants	143
V.21	Champs de température, de pression, et vitesses de la phase gazeuse à différents instants de la dégradation	144
V.22	Comparaisons de températures au centre de la face arrière entre le solveur MoDeTheC et les mesures thermographiques sur différents échantillons	145
V.23	Comparaisons de températures en face arrière à différents instants entre le solveur MoDeTheC et les mesures thermographiques sur l'échantillon no 3	146
V.24	Prises de vue en face dégradée de 2 échantillons de T700M21 (en vue globale et zoom central)	147
V.25	Observations de fibres nues en zones centrales d'impact laser sur échantillons de T700M21 dégradés sur échantillon 3	148
V.26	Observations de gouttes de résine fondue en zones externes d'impact laser sur échantillons de T700M21 dégradés sur échantillon 1	148
V.27	Observations d'anneaux d'intermédiaire réactionnel en bordure de zones d'impact laser sur échantillons de T700M21 dégradés	148
V.28	Vue en coupe transverse de l'échantillon 2 dans une zone vierge	149
V.29	Vue globale de la coupe transverse de l'échantillon 3 après dégradation	149
V.30	Iso-contour $\alpha_p = 0.19$ en vue miroir superposée à la vue de coupe transverse de l'échantillon 3	150
V.31	Vue des endommagements de l'échantillon 2 après dégradation en coupe transverse	150
VI.1	Géométrie du domaine 2D axisymétrique de la flamme de prémélange propane/air	154
VI.2	Maillage du domaine fluide de la flamme de prémélange	154
VI.3	Champs de température de la simulation de flamme impactante	156

VI.4	Schématisation de flamme impactante à cœur froid (adapté de Milson et Chigier [91])	156
VI.5	Profil de vitesse d'injection imposé du prémélange propane/air	157
VI.6	Fractions massiques le long de la plaque impactée par la flamme de prémélange propane/air	157
VI.7	Pressions le long de la plaque impactée par la flamme de prémélange propane/air	157
VI.8	Flux thermique convectif entre une plaque à température fixée $T_0 = 293K$ et la flamme de prémélange propane/air	157
VI.9	Algorithme de couplage fluide/structure quasi-stationnaire	158
VI.10	Système d'échanges de données aux conditions aux limites entre CEDRE et MoDeTheC	159
VI.11	Champs de température, de pression, et vitesses de la phase gazeuse à différents instants de la dégradation d'une plaque de T700M21 découplée sans échanges gazeux (grossissement $\times 4$ dans la direction \vec{z})	160
VI.12	Transferts convectifs entre la plaque de T700M21 et la flamme de prémélange en couplage aérothermique pur à différents instants	161
VI.13	Évolutions de la température à différents instants dans le cas d'une simulation flamme/composite découplé et couplé en température	162
VI.14	Évolutions de l'avancement de la pyrolyse à différents instants dans le cas d'une simulation flamme/composite découplé et couplé en température	162
VI.15	Champs de fractions massiques de l'intermédiaire réactionnel CO dans la zone de combustion en couplage aérothermique avec paroi débitante à $t = 180s$	163
VI.16	Flux convectifs entre la plaque de T700M21 et la flamme de prémélange en couplage aérothermique avec paroi débitante à différents instants	164
VI.17	Évolutions de la température à différents instants dans le cas d'une simulation flamme/composite couplé avec paroi débitante	165
VI.18	Évolutions de l'avancement de la pyrolyse à différents instants dans le cas d'une simulation flamme/composite couplé avec paroi débitante	165
VI.19	Champs de température, de pression, et vitesses de la phase gazeuse à différents instants de la dégradation d'une plaque de T700M21 en couplage aérothermique avec éjection de gaz oxydant (grossissement $\times 4$ dans la direction \vec{z})	166
A.1	Méthodes numériques de suivi d'interface	174
A.2	Méthode de régularisation des sommets aux limites	174
A.3	Méthode de correction du déplacement des sommets aux coins	175
A.4	Cas test de déformation d'un maillage 2D en triangles : le demi-disque	177
A.5	Champs de fraction volumique de <i>char</i> et de gaz après 500 secondes de dégradation laser à $I_0 = 400kW/m^2$	179
C.1	Évaluation du rapport G/CFL_{exp} pour différents nombres de points de discrétisation pour le schéma explicite (avec $b_0 = 1$, $b_1 = 1$, $k = 1$, $a = 1m^2/s$ et $\Delta t = 10^{-3}s$)	185
C.2	Évaluation du rapport G/CFL_{exp} pour différents nombres de points de discrétisation pour le theta-schéma (avec $b_0 = 1$, $b_1 = 1$, $k = 1$, $a = 1m^2/s$ et $\Delta t = 10^{-3}s$)	186

Liste des tableaux

I.1	Principaux renforts et matrices d'usage courant	18
I.2	Tableau récapitulatif des principaux modèles de dégradation (✓ applicable au modèle, ○ inapplicable au modèle)	43
I.3	Paramètres du modèle de Henderson 1985 (températures en Kelvin)	44
I.4	Paramètres du modèle de Henderson 1987 (températures en Kelvin, paramètres inchangés par rapport à 1985 en gris)	46
II.1	Indices des constituants et réactions	53
III.1	Notations géométriques	65
III.2	Paramètres des lois d'Arrhenius de la dégradation du H41N [8]	92
III.3	Paramètres du modèle de conduction simple avec propriétés indépendantes de la température	95
IV.1	Paramètres d'Arrhenius de la cinétique de décomposition par pyrolyse du T700M21	102
IV.2	Paramètres d'Arrhenius de la cinétique de décomposition par pyrolyse et oxydation du T700M21	104
IV.3	Masses volumiques, fractions volumiques et massiques des constituants du T700M21 dans ses états principaux	107
IV.4	Composition équivalente des gaz de pyrolyse du T700M21 par spectrométrie de masse	110
IV.5	Capacités calorifiques molaires des espèces gazeuses issues de la décomposition par pyrolyse du T700M21 [76]	111
B.1	Ordre de grandeur des propriétés thermophysiques partie solide [58, 72]	181
B.2	Ordre de grandeur des propriétés thermophysiques partie gaz [76]	181
B.3	Paramètres de loi d'Arrhenius estimé pour la pyrolyse d'une résine époxy [96]	182

Références bibliographiques

- [1] J. ROESLER, H. HARDERS et M. BAEKER : *Mechanical Behaviour of Engineering Materials : Metals, Ceramics, Polymers, and Composites*. Springer, 2007.
- [2] A.P. MOURITZ, S. FEIH, E. KANDARE, Z. MATHYS, A.G. GIBSON, P.E. DES JARDIN, S.W. CASE et B.Y. LATTIMER : Review of fire structural modelling of polymer composites. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 40(12):1800–1814, 2009.
- [3] J. MILKE et A. VIZZINI : Thermal response of fire-exposed composites. *Journal of Composites Technology and Research*, 13:145–151, 1991.
- [4] S. FEIH, A.P. MOURITZ, Z. MATHYS et A.G. GIBSON : Tensile strength modelling of glass fiber-polymer composites in fire. *Journal of Composite Materials*, 41:2387–2410, 2007.
- [5] A.G. GIBSON, P.N.H. WRIGHT, Y.S. WU, A.P. MOURITZ, Z. MATHYS et C.P. GARDINER : The integrity of polymer composites during and after fire. *Journal of Composite Materials*, 38(15):1283–1307, 2004.
- [6] A.P. MOURITZ, Z. MATHYS et C.P. GARDINER : Thermomechanical modelling the fire properties of fibre-polymer composites. *Composites Part B : Engineering*, 35(6-8):467–474, 2004.
- [7] J.B. HENDERSON, J.A. WIEBELT et M.R. TANT : A model for the thermal response of polymer composite materials with experimental verification. *Journal of Composite Materials*, 19(6):579–595, 1985.
- [8] J.B. HENDERSON et T.E. WIECEK : A mathematical model to predict the thermal response of decomposing, expanding polymer composites. *Journal of Composite Materials*, 21(4):373–393, 1987.
- [9] F-X IRISARRI : *Stratégies de calcul pour l'optimisation multiobjectif des structures composites*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2009.
- [10] A.P. MOURITZ et A.G. GIBSON : *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. Springer, 2006.
- [11] D. MARQUIS : *Caractérisation et Modélisation Multi-Échelle du Comportement au Feu d'un Composite pour son Utilisation en Construction Navale*. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, 2010.
- [12] J. DAVIES, Y.C. WANG et P. WONG : Polymer composites in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(8):1131–1141, 2006.
- [13] T. KANIT, S. FOREST, I. GALLIET, V. MOUNOURY et D. JEULIN : Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40(13):3647–3679, 2003.
- [14] T. KANIT, S. FOREST, I. GALLIET, V. MOUNOURY et D. JEULIN : Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40(13):3647 – 3679, 2003.
- [15] A.P. MOURITZ, S. FEIH et E. KANDARE : Damage and failure modelling of fibrepolymer composites in fire. In *ICCM-17*, 2009.
- [16] R.M. SULLIVAN et N.J. SALAMON : A finite element method for the thermochemical decomposition of polymeric materials - 2. carbon phenolic composites. *International Journal of Engineering Science*, 30(4):939–951, 1993.

- [17] R.M. SULLIVAN et N.J. SALAMON : A finite element method for the thermochemical decomposition of polymeric materials - 1. theory. *International Journal of Engineering Science*, 30(4):431–441, 1992.
- [18] B.Y. LATTIMER et J. OUELLETTE : Properties of composite materials for thermal analysis involving fires. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(7):1068–1081, 2006.
- [19] B.Y. LATTIMER, T.W. GOODRICH, J. CHODAK et C. CAIN : Properties of composite materials for modeling high temperature response. In *ICCM-17*, 2009.
- [20] S. FEIH, E. BOIOCCHI, E. KANDARE, G. MATHYS, A. GIBSON et A. MOURITZ : Strength degradation of glass and carbon fibres at high temperature. In *ICCM-17*, 2009.
- [21] S. FEIH, E. BOIOCCHI, G. MATHYS, Z. MATHYS, A.G. GIBSON et A.P. MOURITZ : Mechanical properties of thermally-treated and recycled glass fibres. *Composites Part B : Engineering*, 42(3):350–358, 2011.
- [22] S. FEIH, Z. MATHYS, A.G. GIBSON et A.P. MOURITZ : Modelling the compression strength of polymer laminates in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(11):2354–2365, 2007.
- [23] S. FEIH, Z. MATHYS, A.G. GIBSON et A.P. MOURITZ : Modelling the tension and compression strengths of polymer laminates in fire. *Composites Science and Technology*, 67(3):551–564, 2007.
- [24] S. FEIH, Z. MATHYS, G. MATHYS, A.G. GIBSON, M. ROBINSON et A.P. MOURITZ : Influence of water content on failure of phenolic composites in fire. *Polymer Degradation and Stability*, 93(2):376–382, 2008.
- [25] S. FEIH et A.P. MOURITZ : Tensile properties of carbon fibres and carbon fibre-polymer composites in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):765–772, 2011.
- [26] R. ASARO, B. LATTIMER et W. RAMROTH : Structural response of frp composites during fire. *Composite Structures*, 87(4):382–393, 2009.
- [27] N. DODDS, A.G. GIBSON, D. DEWHURST et J.M. DAVIES : Fire behaviour of composite laminates. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 31(7):689–702, 2000.
- [28] E. FARKAS, Z.G. MESZENA, A. TOLDY, S. MATKO, B.B. MAROSFOI et Gy. MAROSI : Modelling of transport processes in a developing char. *Polymer Degradation and Stability*, 93(6):1205–1213, 2008.
- [29] J. FLORIO, J.B. HENDERSON et F.L. TEST : Measurement of the thermochemical expansion of porous composite materials. *High Temperatures*, 21(2):157–165, 1989.
- [30] J. FLORIO, J.B. HENDERSON, F.L. TEST et R. HARIHARAN : A study of the effects of the assumption of local-thermal equilibrium on the overall thermally-induced response of a decomposing, glass-filled polymer composite. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 34(1):135–147, 1991.
- [31] C. LUO et P.E. DESJARDIN : Thermo-mechanical damage modeling of a glass-phenolic composite material. *Composites Science and Technology*, 67(7-8):1475–1488, 2007.
- [32] Yu.I. DIMITRIENKO : Thermomechanical behaviour of composites under local intense heating by irradiation. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 31(6):591–598, 2000.
- [33] Yu.I. DIMITRIENKO : A structural thermo-mechanical model of textile composite materials at high temperatures. *Composites Science and Technology*, 59(7):1041–1053, 1999.
- [34] Yu.I. DIMITRIENKO : Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures : 2. structures. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 28(5):463–471, 1997.
- [35] Yu.I. DIMITRIENKO : Thermomechanical behaviour of composite materials and structures under high temperatures : 1. materials. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 28(5):453–461, 1997.
- [36] Yu.I. DIMITRIENKO : Thermal stresses and heat-mass transfer in ablating composite materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 38(1):139–146, 1995.
- [37] Yu.I. DIMITRIENKO et I.D. DIMITRIENKO : Effect of thermomechanical erosion on heterogeneous combustion of composite materials in high-speed flows. *Combustion and Flame*, 122(3):211–226, 2000.
- [38] A.R. BAHRAMIAN, M. KOKABI, M.H.N. FAMILI et M.H. BEHESHTY : Ablation and thermal degradation behaviour of a composite based on resol type phenolic resin : Process modeling and experimental. *Polymer*, 47(10):3661–3673, 2006.

- [39] C. LUO et P.E. DESJARDIN : Evaluation of thermal transport properties using a micro-cracking model for woven composite laminates. *In ICCM-17*, 2009.
- [40] C. LUO, J. LUA et P.E. DESJARDIN : Thermo-mechanical damage modeling of polymer matrix sandwich composites in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43:814–821, 2012.
- [41] C. LUO, W. XIE et P.E. DESJARDIN : Fluid-structure simulations of composite material response for fire environments. *Fire Technology*, 47(4):887–912, 2011.
- [42] C. DI BLASI : The state of the art of transport models for charring solid degradation. *Polymer International (UK)*, 49:1133–1146, 2000.
- [43] A. GALGANO, C. DI BLASI, C. BRANCA et E. MILELLA : Thermal response to fire of a fibre-reinforced sandwich panel : Model formulation, selection of intrinsic properties and experimental validation. *Polymer Degradation and Stability*, 94(8):1267–1280, 2009.
- [44] A. GALGANO, C. DI BLASI et E. MILELLA : Sensitivity analysis of a predictive model for the fire behaviour of a sandwich panel. *Polymer Degradation and Stability*, 95(12):2430–2444, 2010.
- [45] E. KANDARE, G.J. GRIFFIN, S. FEIH, A.G. GIBSON, B.Y. LATTIMER et A.P. MOURITZ : Fire structural modelling of fibre-polymer laminates protected with an intumescent coating. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):793–802, 2012.
- [46] C. LAUTENBERGER : Gpyro - a generalized pyrolysis model for combustible solids users' guide. Rapport technique, University of California, Berkeley, 2008.
- [47] C. LAUTENBERGER et C. FERNANDEZ-PELLO : Generalized pyrolysis model for combustible solids. *Fire Safety Journal*, 44(6):819–839, 2009.
- [48] M.T. MCGURN, P.E. DESJARDIN et A.B. DODD : Numerical simulation of expansion and charring of carbon-epoxy laminates in fire environments. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55(1):272–281, 2012.
- [49] A. BOUVET, D. DEMANGE, P. HERVÉ et R. BENNACER : Caractérisation thermo-physique des matériaux thermo-dégradables. *Mécanique & Industries*, 7:317–322, 2006.
- [50] V. DUCAMP, J.P. LASSERRE et G. DUFFA : Comportement et propriétés d'un composite carbone / résine sous traitement thermique. UTBM, 2003.
- [51] G. KALAPRASAD, P. PRADEEP, G. MATHEW, C. PAVITHRAN et S. THOMAS : Thermal conductivity and thermal diffusivity analyses of low-density polyethylene composites reinforced with sisal, glass and intimately mixed sisal/glass fibres. *Composites Science and Technology*, 60(16):2967–2977, 2000.
- [52] D. MARQUIS, L. BUSTAMANTE, E. GUILLAUME, M. PAVAGEAU et C. CHIVAS : Modélisation du comportement au feu d'un composite par calcul de pyrolyse : approche combinée expérience-simulation à petite échelle. *Mécanique & Industries*, 10:245–253, 2010.
- [53] U.V. MIANO, G.A. JONES et A.G. GIBSON : Simultaneous measurement of apparent thermal diffusivity and distortion of composites at high temperature. *In ICCM-17*, 2009.
- [54] A.P. MOURITZ et Z. MATHYS : Post-fire mechanical properties of glass-reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, 61(4):475–490, 2001.
- [55] P.T. SUMMERS, B.Y. LATTIMER, S. CASE et S. FEIH : Predicting compression failure of composite laminates in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 43(5):773–782, 2012.
- [56] A. MAZZARACCHIO et M. MARCHETTI : A probabilistic sizing tool and monte carlo analysis for entry vehicle ablative thermal protection systems. *Acta Astronautica*, 66(5):821–835, 2010.
- [57] J.E.J. STAGGS : Heat and mass transport in developing chars. *Polymer Degradation and Stability*, 82(2):297–307, 2003.
- [58] G. LEPLAT et P. REULET : Méthode inverse pour la détermination expérimentale des conductivités thermiques et de la capacité calorifique de matériaux orthotropes en fonction de la température. *In Société Française de Thermique*, 2011.
- [59] E.J. KANSA, H.E. PERLEE et R.F. CHAIKEN : Mathematical model of wood pyrolysis including internal forced convection. *Combustion and Flame*, 29(0):311–324, 1977.

- [60] J. LARFELDT, B. LECKNER et M.C. MELAAEN : Modelling and measurements of the pyrolysis of large wood particles. *Fuel*, 79(13):1637–1643, 2000.
- [61] B.M. KENNETH, K.W. RAGLAND et C. RUTLAND : Modeling thermally thick pyrolysis of wood. *Biomass and Bioenergy*, 22(1):41–53, 2002.
- [62] D.K. SHEN, M.X. FANG, Z.Y. LUO et K.F. CEN : Modeling pyrolysis of wet wood under external heat flux. *Fire Safety Journal*, 42(3):210–217, 2007.
- [63] N. PUIROUX : *Transferts Thermiques et d'Humidité dans les Matériaux Composites Ablables : Effet des Hétérogénéités*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [64] A.P. MOURITZ, Z. MATHYS et A.G. GIBSON : Heat release of polymer composites in fire. *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(7):1040–1054, 2006.
- [65] A.G. GIBSON, Y.S. WU, J.T. EVANS et A.P. MOURITZ : Laminate theory analysis of composites under load in fire. *Journal of Composite Materials*, 40(7):639–658, 2006.
- [66] G. LA DELFA, U.V. MIANO et A.G. GIBSON : Thermal damage in composite wing boxes. *In ICCM-17*, 2009.
- [67] Z. ZHANG, S. CASE et Lua J. : A model and finite element implementation for the thermo-mechanical analysis of polymer composites exposed to fire. *In ICCM-17*, 2009.
- [68] C. LAUTENBERGER : Gpyro3d : A three dimensional generalized pyrolysis model. *In 11th IASFF*, 2014.
- [69] S. WHITAKER : *The Method of Volume Averaging*. Kluwer Academic Publishers, 1999.
- [70] W. WHITAKER : Flow in porous media i : A theoretical derivation of darcy's law. *Transport in Porous Media*, 1:3–25, 1986.
- [71] S. BORIES, A. MOJTABI, M. PRAT et M. QUINTARD : *Transferts de chaleur dans les milieux poreux - Conduction, convection, rayonnement*. Sciences de l'ingénieur, 2008.
- [72] HEXCEL : Technical informations about M21 resin. Rapport technique, 2012.
- [73] TORAYCA : Technical informations about t700 fibers. Rapport technique, 2012.
- [74] N. ROSE, M. Le BRAS, S. BOURBIGOT, R. DELOBEL et B. COSTES : Comprehensive study of the oxidative degradation of an epoxy resin using the degradation front model. *Polymer Degradation and Stability*, 54(2-3):355 – 360, 1996.
- [75] A. De FENZO, C. FORMICOLA, V. ANTONUCCI, M. ZARRELLI et M. GIORDANO : Effects of zinc-based flame retardants on the degradation behaviour of an aerospace epoxy matrix. *Polymer Degradation and Stability*, 94(9):1354 – 1363, 2009.
- [76] R.C. WEAST : *CRC Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton, 1988.
- [77] G. JIANG, S.J. PICKERING, G.S. WALKER, N. BOWERING, K.H. WONG et C.D. RUDD : Soft ionisation analysis of evolved gas for oxidative decomposition of an epoxy resin/carbon fibre composite. *Thermochimica Acta*, 454(2):109 – 115, 2007.
- [78] Z. SHAN, R.T. JACOBSEN et S.G. PENONCELLO : Viscosity prediction for natural gas mixtures. *International Journal of Thermophysics*, 22(1):73–87, 2001.
- [79] C. PRADERE, J.C. BATSALE, J.M. GOYHÉNÈCHE, R. PAILLER et S. DILHAIRE : Thermal properties of carbon fibers at very high temperature. *Carbon*, 47(3):737 – 743, 2009.
- [80] Y. BENVENISTE : A new approach to the application of mori-tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6(2):147 – 157, 1987.
- [81] T. MORI et K. TANAKA : Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21(5):571 – 574, 1973.
- [82] H. HATTA et M. TAYA : Equivalent inclusion method for steady state heat conduction in composites. *International Journal of Engineering Science*, 24(7):1159 – 1172, 1986.
- [83] M. BALAT-PICHELIN, J.F. ROBERT et J.L. SANS : Emissivity measurements on carbon-carbon composites at high temperature under high vacuum. *Applied Surface Science*, 253(2):778 – 783, 2006.
- [84] S. CHOI et B. V. SANKAR : Gas permeability of various graphite/epoxy composite laminates for cryogenic storage systems. *Composites Part B : Engineering*, 39(5):782 – 791, 2008.

- [85] A. BERDICHEVSKI et Z. CAI : Perform permeability predictions by selfconsistent method and finite element simulation. *Polymer Composites*, 14(2):132–143, 1993.
- [86] V. M.A. CALADO et S. G. ADVANI : Effective average permeability of multi-layer preforms in resin transfer molding. *Composites Science and Technology*, 56(5):519 – 531, 1996.
- [87] B. GEBART : Permeability of unidirectional reinforcements for rtm. *Journal of Composite Materials*, 26(8):1100–1133, 1992.
- [88] H. ROINARD, F. MICHELI, P. REULET et P. MILLAN : Transferts thermiques lors de l'interaction flamme paroi. *In Actes de congrès Société Française de Thermique*, 2007.
- [89] B. BAQUÉ : *Couplage aéro-thermo-mécanique pour la prédiction de la déformation d'une plaque soumise à une flamme*. Thèse de doctorat, Mines ParisTech, 2012.
- [90] C. K. WESTBROOK et F. L. DRYER : Chemical kinetics and modeling of combustion processes. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1):749 – 767, 1981. Eighteenth Symposium (International) on Combustion.
- [91] A. MILSON et N.A. CHIGIER : Studies of methane and methane-air flames impinging on a cold plate. *Combustion and Flame*, 21(3):295 – 305, 1973.
- [92] B. KIRSCH : Mécanisme de l'ablation sur des matériaux de protection thermique appliqués au spatial. Mémoire de D.E.A., ISAE Supa'aéro - Onera, 2014.
- [93] J. KOO, W. HO et O. EZEKOYE : A review of ablation modeling for thermal protection systems. *In 42nd AIAA/ASME/-SAE/ASEE Joint Propulsion Conference*, 2006.
- [94] V. TIHAY, P-A. SANTONI, A. SIMEONI, J-P. GARO et J-P. VANTELON : Skeletal and global mechanisms for the combustion of gases released by crushed forest fuels. *Combustion and Flame*, 156(8):1565–1575, 2009.
- [95] TORAY : Technical informations about T700 carbon fibers. Rapport technique, -, 2012.
- [96] C. BRANCA, C. DI BLASI, A. GALGANO et E. MILELLA : Thermal and kinetic characterization of a toughened epoxy resin reinforced with carbon fibers. *Thermochimica Acta*, 517(1-2):53–62, 2011.

Modélisation Thermique de la Dégradation d'un Matériau Composite Soumis au Feu

L'utilisation des matériaux composites devient de plus en plus importante dans les structures aéronautiques de nouvelle génération. Le gain de masse engendré, et donc de carburant, pousse les constructeurs aéronautiques à les employer de façon optimale. Néanmoins, ces matériaux se dégradent rapidement lorsqu'ils sont soumis à des flux de chaleur importants, entraînant une perte de leur résistance mécanique. Ce problème peut être dramatique pour la sécurité des passagers car la tenue de ces nouvelles structures peut ne plus être assurée dans le cas d'un incendie. Les méthodes actuelles de certification de la tenue au feu des matériaux composites aéronautiques reposent principalement sur l'utilisation de moyens expérimentaux, dont les résultats ne sont représentatifs que des conditions particulières dans lesquelles les essais ont été réalisés. La compréhension des différents phénomènes thermiques, chimiques et mécaniques intervenant lors de la dégradation de ces matériaux, avec l'appui de simulations numériques et d'expériences, peut permettre d'améliorer les méthodes existantes et donc d'optimiser les futures structures aéronautiques dès la phase de conception. Cette étude s'est attachée à développer et valider un modèle thermo-chimique de dégradation des matériaux composites multi-dimensionnel et multi-constituants. Ce modèle permet de traiter des cinétiques de dégradation complexes suivant plusieurs réactions de décompositions et de prendre en compte le transport des gaz produits depuis leur formation jusqu'à leur évacuation hors du matériau. L'utilisation de lois d'homogénéisation avancées est proposée afin de rendre compte des effets des transformations sur les transferts de chaleur et de masse se produisant au sein du matériau. L'application du modèle thermo-chimique à un cas de dégradation sous flux thermique connu mais non-uniforme dans un environnement contrôlé permet de confronter les résultats de simulation aux mesures expérimentales et ainsi de valider l'approche multi-constituants adoptée. Enfin, l'étude numérique de la dégradation d'un composite soumis à une flamme met en avant l'effet des gaz de décomposition éjectés à l'interface sur le flux thermique pariétal échangé.

Mots clés : Modélisation multi-physique - Matériaux composites - Résine époxy - Fibres de carbone - Pyrolyse - Oxydation - Feu - Homogénéisation - Milieu poreux - Simulation numérique

Thermal Modelling of Decomposing Composite Materials Submitted to Fire

Composite materials are increasingly used in new generation aircraft structures. Mass and as a consequence fuel savings encourage aircraft manufacturers to use them optimally. However, these materials can degrade quickly when exposed to significant heat fluxes, resulting in a loss of mechanical strength. This problem can be dramatic for passenger safety as mechanical resistance of such innovative structures can not be ensured in case of fire events. Current certification methods of fire resistance of aeronautical composite materials are mainly based on experiments, that are only representative of the specific conditions under which they were carried out. The understanding of thermal, chemical and mechanical phenomena occurring during the decomposition of these materials, with the support of numerical simulations and experiments, can help improving existing methods and optimizing the future aeronautical structures from the design chain. This study deals with the development and validation of a multi-components and multi-dimensional thermo-chemical model of decomposing composite materials. It can deal with complex degradations following several decomposition reactions as well as transport of pyrolysis gases from their formation up to their ejection out of the material. The use of advanced homogenization laws is proposed to account for the chemical transformations on heat and mass transfers occurring in the material. The application of the thermo-chemical model to a laser degradation study under known but non-uniform heat flux in a controlled environment allows to confront the simulation results with experimental measurements and thus validate the multi-components approach. Finally, the numerical analysis of a decomposing composite material submitted to a flame highlights the effect of emitted decomposition gases on the exchanged parietal heat flux.

Keywords : Multi-physics modelling - Composite materials - Epoxy resin - Carbon fibres - Pyrolysis - Oxidation - Fire - Homogenization - Porous medium - Numerical simulation